(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
2013 年 8 月 15 日(15.08.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/118785 A1

(51) 国際特許分類:
B60C 9/00 (2006.01)　*B60C 17/00* (2006.01)
B60C 9/20 (2006.01)　*D02G 3/48* (2006.01)
B60C 9/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052773

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 6 日(06.02.2013)

(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 2012-023266 2012 年 2 月 6 日(06.02.2012) JP

(71) 出願人: 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋１丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉見　拓也(YOSHIMI Takuya); 〒1870031 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 本多　一郎(HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目１４番１号　郵政福祉琴平ビル６階　本多国際特許事務所 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, BN, 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, JP, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

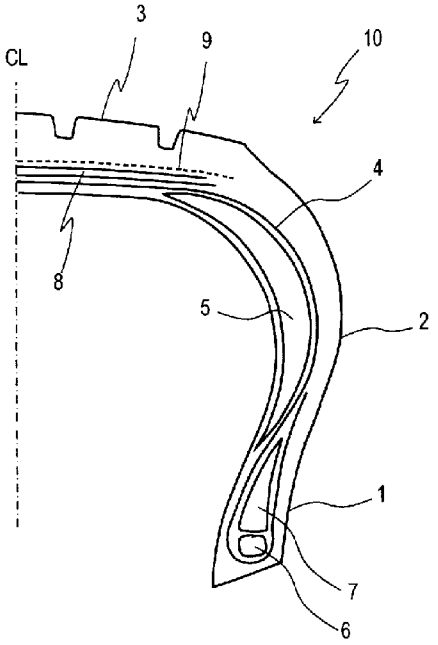
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PNEUMATIC RADIAL TIRE

(54) 発明の名称 : 空気入りラジアルタイヤ

［図1］



(57) **Abstract**: Provided is a pneumatic radial tire that can improve run-flat durability while also suppressing vibration during tire rolling and protrusion of the tire during high-speed travel. The pneumatic radial tire is provided with a side-reinforcement rubber layer (5) that is disposed on the inside of a carcass (4) in a sidewall section (2) and that has a crescent-shaped cross section, and a belt-reinforcement layer (9) comprising a strip that is formed of a rubber-coated polyester cord and that is wound in a spiral along the circumferential direction of the tire. The polyester cord removed from this pneumatic radial tire has a first twist coefficient (α1) of 0.1-0.4 and a second twist coefficient (α2) of 0.1-0.45, as represented by the formulae $\alpha1 = N1 \times (0.125 \times D1 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3}$ and $\alpha2 = N2 \times (0.125 \times D2 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3}$, an initial tensile resistance of 7-20 GPa, and an adhesion level after treatment of the polyester cord with an adhesive of 5N per cord, as evaluated by the residual adhesion evaluation method.

(57) 要約: タイヤ転動時における振動と、高速走行時におけるタイヤ迫り出しと、を抑制しつつ、ランフラット耐久性を向上させることができる空気入りラジアルタイヤを提供する。 サイドウォール部２におけるカーカス４の内側に配置された断面三日月状のサイド補強ゴム層５と、ポリエステルコードがゴムで被覆されたストリップがタイヤ周方向に螺旋巻きされてなるベルト補強層９と、を備えた空気入りラジアルタイヤである。この空気入りラジアルタイヤから取り出したポリエステルコードが下記式、 $\alpha1 = N1 \times (0.125 \times D1 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3}$ $\alpha2 = N2 \times (0.125 \times D2 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3}$ で表される下撚り係数α１が０．１～０．４、上撚り係数α２が０．１～０．４５であって、初期引張抵抗度は７～２０ＧＰａであり、かつ、ポリエステルコードの接着剤処理後の残存接着評価法における接着レベルが５Ｎ／本以上である。

WO 2013/118785 A1

明　細　書

発明の名称 ： 空気入りラジアルタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、空気入りラジアルタイヤ（以下、単に「タイヤ」とも称する）に関し、詳しくは、タイヤ転動時における振動と、高速走行時におけるタイヤ迫り出しと、を抑制しつつ、ランフラット耐久性を向上させることができる空気入りラジアルタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来、ランフラットタイヤ以外の空気入りラジアルタイヤにおいては、ベルト補強層の部材として６，６－ナイロンが広く用いられている。また、６，６－ナイロンよりも高剛性であるポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）やポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）といった材質をベルト補強層の部材として用いると、タイヤ転動時に発生する振動を抑制することができ、また、高速走行時におけるタイヤ迫り出しを抑制し高速耐久性を向上させることができるというメリットが一般的に知られている（例えば、特許文献１および２）。

[0003] 一方、近年、パンクした状態でもある程度安全に走行し、危険を回避することができるランフラットタイヤが市場に拡大してきている。ランフラットタイヤはサイド補強ゴムと高剛性ベルト補強層を組み合わせることで、基本的には性能を両立させることができる。

しかしながら、６，６－ナイロンに比べてゴムとの耐熱接着が大幅に劣るポリエステル繊維をベルト補強層に用いた場合、ランフラットタイヤのパンク走行時（内圧＝ゼロ）のスチールベルト層の両端部（ショルダー部）の接地圧が局所的に大きくなり、ベルト両端部での発熱が促進されることにより、サイド補強ゴムの破壊を待たずに、ベルト補強層の繊維とゴムとの間でセパレーションが発生し、ランフラットタイヤとしての機能を失ってしまう。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００７－１４５１２３号公報

特許文献2：特開２００２－０７９８０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ベルト補強層に広く用いられているアラミド等は、ＰＥＴやＰＥＮよりもさらに高剛性で、ポリエステル繊維よりもゴムとの耐熱接着は良好であり、６，６－ナイロンに近い耐熱接着を有する。そこで、アラミド繊維とポリエステル繊維とをハイブリッド化し、ゴムと有機繊維コードとの接着性を向上させることが考えられる。しかしながら、アラミド繊維とポリエステル繊維との間で接着を確保することができないという問題を有しており、また、アラミド繊維は材料としてコストが高く、汎用部材として用いられていないのが現状である。

[0006] そこで、本発明の目的は、上記課題を解消し、タイヤ転動時における振動と、高速走行時におけるタイヤ迫り出しと、を抑制しつつ、ランフラット耐久性を向上させることができる空気入りラジアル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] 本発明者は上記課題を解消するために鋭意検討した結果、ベルト補強層の補強材として所定の物性を有するポリエステルコードを用い、かつ、ポリエステルコードとゴムとの接着力を確保することで、タイヤ転動時における振動と、高速走行時におけるタイヤ迫り出しと、を抑制しつつ、ランフラット耐久性を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明の空気入りラジアルタイヤは、サイドウォール部におけるカーカスの内側に配置された断面三日月状のサイド補強ゴム層と、少なくとも１本のポリエステルコードがゴムで被覆された狭幅のストリップをタイ

ヤ周方向に対し０°～５°になるよう螺旋状に巻きつけることにより形成されたベルト補強層と、を備えた空気入りラジアルタイヤにおいて、

該空気入りラジアルタイヤから取り出した前記ポリエステルコードが下記式（１）、（２）、

$$\alpha 1 = N1 \times (0.125 \times D1 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$\alpha 2 = N2 \times (0.125 \times D2 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3} \quad (2)$$

（Ｎ１は下撚り数（回／１０ｃｍ）、Ｄ１は下撚り糸一本の繊度（dtex）、Ｎ２は上撚り数（回／１０ｃｍ）、Ｄ２はコードの総繊度（dtex）、ρは前記ポリエステルコードの密度（ｇ／ｃｍ^3））で表される下撚り係数α１が０．１～０．４、上撚り係数α２が０．１～０．４５であって、

初期引張抵抗度が７～２０ＧＰａ、かつ、前記ポリエステルコードの接着剤処理後の残存接着評価法における接着レベルが５Ｎ／本以上であることを特徴とするものである。

[0009] ここで、ポリエステルコードの接着剤処理後の残存接着評価法について説明する。図４は、残存接着評価法に用いるゴム試験片１００を示す斜視図である。図示するように、コード層が互いに平行になるように、有機繊維コード（図中ではタイヤ補強用ポリエステルコード）１０１をゴムマトリックス中に埋設して、幅Ｗ：５０ｍｍ、長さＬ：５００ｍｍおよび高さＨ：５．５ｍｍにて、ゴム試験片１００を作製する。コードの打込み数は５０本／５０ｍｍとし、コード間距離h_1は２．５ｍｍ、コード中心から表面までの距離h_2は１．５ｍｍとする。次に、図５に示すように、得られたゴム試験片１００をプーリー１０２に掛け、コード軸方向に５０ｋｇ／ｉｎｃｈの荷重を掛け、１００ｒｐｍにて３０万回にわたって循環的に張力および圧縮力を負荷する。接着試験時の引張り速度は３００ｍｍ／分とする。試験後、引張側コードの引き起こし接着力（Ｎ／本）を測定して、残存接着評価法による接着レベルとする。なお、本発明においては、初期引張抵抗度とは、ＪＩＳ　Ｌ１０１７に規定されている試験方法により算出された値を意味する。

[0010] 本発明においては、前記ポリエステルコードの総繊度は２０００～４００

０ｄｔｅｘであることが好ましい。さらに本発明においては、前記ポリエステルコードの下撚り数は１０～４０回／１０ｃｍであることが好ましい。さらにまた、本発明においては、前記ポリエステルコードの上撚り数は１０～４０回／１０ｃｍであることが好ましい。また、本発明においては、前記ベルト補強層の赤道を中心とする前記スチールベルト層の最大幅の７０％の領域である中央領域における単位幅あたりの前記ポリエステルコードの打ち込み数Ｅｃ（本／５ｃｍ）が、前記スチールベルト補強層の中央領域よりもタイヤ幅方向外側である両端部領域の平均打ち込み数Ｅｓ（本／５ｃｍ）よりも小さいことが好ましく、

Ｅｃ≧３５である場合、

４０≦Ｅｓ≦１５０

２．０≧Ｅｓ／Ｅｃ≧１．０

で表される関係を満足し、

Ｅｃ＜３５の場合、

４０≦Ｅｓ≦１５０

４．０≧Ｅｓ／Ｅｃ≧１．４

で表される関係を満足することが好ましい。また、本発明においては、（Ａ）２－オキサゾリン基若しくは（ブロックド）イソシアネート基を含有するエチレン性付加重合体、または、ヒドラジノ基を含有するウレタン系高分子重合体からなる熱可塑性高分子重合体と、（Ｂ）無水マレイン酸単位およびイソブチレン単位を含んでなる共重合体またはその誘導体からなる水溶性高分子と、（Ｃ）ジフェニルメタンジイソシアネートとイソシアネート基に対する熱解離性ブロック化剤との反応生成物、ノボラック化反応により得られるレゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合物、クロロフェノールとレゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合物、エポキシクレゾールノボラック樹脂からなる化合物、または、芳香族類をメチレン結合した構造を有する有機ポリイソシアネート類、複数の活性水素を有する化合物およびイソシアネート基に対する熱解離性ブロック化剤を反応させて得られる水性ウレタン化合物と、

（Ｄ）脂肪族エポキシド化合物と、を含む接着剤組成物か、または、レゾルシンと、ホルムアルデヒドと、ゴムラテックスと、乳化重合されたブロックドイソシアネート化合物と、アンモニアと、を含み、該乳化重合されたブロックドイソシアネート化合物の含有量が１５～４５質量％である接着剤組成物を用いて接着剤処理がなされていることが好ましい。さらに、本発明においては、前記ポリエステルコードは、前記接着剤処理の前にエポキシ化合物を用いた前処理がなされていることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、タイヤ転動時における振動と、高速走行時におけるタイヤ迫り出しと、を抑制しつつ、ランフラット耐久性を向上させることができる空気入りラジアルタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の空気入りラジアルタイヤの一好適例の右半分の断面図である。

[図2]（ａ）はベルト補強層がスチールベルト層の全体を覆う場合の概略図であり、（ｂ）はベルト補強層がスチールベルトの端部のみを覆う場合の概略図である。

[図3]実施例におけるタイヤ補強用コードの作製方法を示す工程図である。

[図4]残存接着評価法に用いるゴム試験片の断面図である。

[図5]残存接着評価法の概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照しながら本発明を詳細に説明する。

図１は、本発明の空気入りラジアルタイヤ１０の一好適例の右半分の断面図であり、左右一対のビード部１および一対のサイドウォール部２と、両サイドウォール部２に連なるトレッド部３とを有し、一対のビード部１間にトロイド状に延在して、これら各部１、２、３を補強する一枚以上のカーカス４と、サイドウォール部２のカーカス４の内側に配置した一対の断面三日月状サイド補強ゴム層５とを備える。

[0014] また、カーカス４のトレッド部のタイヤ半径方向外側には１層以上（図示

例では２層）のスチールコードをゴム引きしてなるスチールベルト層８が配置されている。さらに、このスチールベルト層８のタイヤ半径方向内側および外側の少なくとも一方（図示例ではタイヤ半径方向外側）に、ベルト補強層９が配置されている。図２は、本発明のタイヤ１０のベルト補強層９の配置を示す模式図であり、図２（ａ）に示すようにベルト補強層９はスチールベルト層８全体を覆うように配置されてもよく、図２（ｂ）に示すように、スチールベルト層８の両端部のみを覆うように一対のベルト補強層９を配置してもよい。図１においては、ベルト補強層９はスチールベルト層８全体を覆うように配置されている。２枚のスチールベルト層８は、このスチールベルト層８を構成するコードが互いに赤道面を挟んで交差するように積層されてベルトを構成する。また、ベルト補強層９は、例えば、少なくとも１本のポリエステルコードを含むゴム引きされた狭幅のストリップを、該ポリエステルコードがタイヤ周方向に対し０°～５°になるよう、螺旋状に巻き付けることにより形成される。

[0015] 図１のカーカス４は、平行に配列された複数の有機繊維コードをコーティングゴムで被覆してなる１枚のカーカスプライから構成され、また、カーカス４は、ビード部１内に夫々埋設した一対のビードコア６間にトロイド状に延在する本体部と、各ビードコア６の周りでタイヤ幅方向の内側から外側に向けて半径方向外方に巻上げた折り返し部とからなるが、本発明のタイヤ１０において、カーカス４のプライ数および構造は、これに限られるものではない。さらに、図示例のベルトは、２枚のスチールベルト層８からなるが、本発明タイヤ１０においては、ベルトを構成するスチールベルト層８の枚数はこれに限られるものではない。

[0016] 本発明においては、タイヤから取り出したポリエステルコードが下記式（１）、（２）、

$$\alpha 1 = N1 \times (0.125 \times D1 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$\alpha 2 = N2 \times (0.125 \times D2 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3} \quad (2)$$

（Ｎ１は下撚り数（回／１０ｃｍ）、Ｄ１は下撚り糸一本の繊度（dtex）、

Ｎ２は上撚り数（回／１０ｃｍ）、Ｄ２はコードの総繊度（dtex）、ρは前記ポリエステルコードの密度（ｇ／ｃｍ^3））で表される下撚り係数α１が０．１～０．４であり、上撚り係数α２が０．１～０．４５である。α１とα２の値が上記範囲を満足することで、コードの強度と耐疲労性とを高度にバランスさせることができる。好適には、α１は０．２～０．３であり、α２は０．２５～０．４である。

[0017] また、本発明においては、タイヤ１０から取り出したベルト補強層９を構成するポリエステルコードの初期引張抵抗度が７～２０ＧＰａであることが重要である。ポリエステルコードがかかる物性を満足することで、タイヤ転動時に発生する振動を抑制することができ、また、高速走行時におけるタイヤ迫り出しを抑制し高速耐久性を向上させることが可能となる。タイヤ１０から取り出したベルト補強層９を構成するポリエステルコードの初期引張抵抗度が７ＧＰａ未満であると、タイヤ転動時の振動を抑制することができず、一方、２０ＧＰａよりも大きくしようとすると、ポリエステルコードの撚り数を極端に小さくしなければならず、コード疲労性を悪化させてしまい、タイヤ耐久性を損なってしまう。好適には１０～１７ＧＰａである。

[0018] さらに、本発明においては、ベルト補強層９を構成するポリエステルコードの接着剤処理後の残存接着評価法における接着レベルが５Ｎ／本以上であることも重要である。接着レベルが５Ｎ／本未満であるとランフラット走行時に早期に接着破壊を招き、ランフラットタイヤとして成り立たない。接着レベルの上限については特に制限はなく、接着レベルは高ければ高いほど好ましいが、大きい接着レベルを実現することは、接着技術上困難である。本発明においては、接着レベルが６，６－ナイロンと同程度であれば、優れたランフラット耐久性を得ることができる。好適には８Ｎ／本以上である。

[0019] まず、本発明に用いるポリエステルコードについて説明する。

本発明に用いることができるポリエステルコードとしては、タイヤコードとして汎用のＰＥＴコードやＰＥＮコード等に、後述するエポキシ樹脂を含む水溶性接着剤や、または、レゾルシンと、ホルムアルデヒドと、ゴムラテ

ックスと、（ＲＦＬ）を含む水溶性接着剤を用いて接着剤処理を行ったポリエステルコードを挙げることができる。これにより、ポリエステルコードの残存接着評価法における接着レベルを良好に向上させることができる。好適には、下記する繊維表面に特定のエポキシ系表面処理剤が付着した特定のポリエステルフィラメントからなるポリエステルコードである。このような構成としたことで、従来は確保しにくかったゴムとの間の接着性を向上したポリエステルコードを良好に得ることができ、特に、高負荷の動的歪を繰り返し入力した際の高発熱時のゴムーポリエステルコード間の接着性を、飛躍的に向上させることができる。

[0020] 上記の好適なポリエステルコードは、例えば、エチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とする、固有粘度が０．８５以上のポリエステルからなる繊維から製造することができ、繊維中の末端カルボキシ基量が２０当量／ｔｏｎ以上であり、Ｘ線小角回折による長周期が９～１２ｎｍであり、繊維表面にエポキシ基を有する表面処理剤が付着してなるポリエステル繊維を用いる。

[0021] 上記の好適なポリエステル繊維の固有粘度としては、０．８５以上であるが、１．１０以下であることがより好ましい。好適には、固有粘度が０．９０～１．００の範囲のポリエステル繊維である。固有粘度が０．８５未満であると、ポリエステル繊維の強度が十分ではなく、特に、タイヤ加硫工程における強力低下を十分に抑制することができない場合があり、好ましくない。

[0022] また、上記ポリエステル繊維においては、そのポリマー全体の末端カルボキシ基量が２０当量／ｔｏｎ以上であって、その繊維表面にエポキシ基を有する表面処理剤が付着していることが好ましい。従来、タイヤ補強用に用いられるポリエステル繊維においては、その耐熱劣化性を向上させる目的等のために、ポリマーのカルボキシ基を１５当量／ｔｏｎ以下に保つことが一般的な手法であった。しかし、タイヤ補強用のポリエステル繊維には、繊維の強力維持以外にゴムとの接着性維持の必要性が高いので、本発明のタイヤに

好適に用いることができるポリエステル繊維のようにＸ線小角回折による長周期が９～１２ｎｍと小さく、かつ、表面にエポキシ処理が施されている場合には、２０当量／ｔｏｎ以上のカルボキシ基量が、タイヤ補強用として最も適している。ポリマー中のカルボキシ基量の上限は、好適には４０当量／ｔｏｎ以下であり、より好適には、２１～２５当量／ｔｏｎの範囲である。

[0023] ここで、上記ポリエステル繊維の表面に付着させるエポキシ基を有する表面処理剤としては、１分子中にエポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物の１種または２種以上の混合物であるエポキシ化合物を含有するものが好適である。より具体的には、ハロゲン含有のエポキシ類が好ましく、例えば、エピクロルヒドリン多価アルコールまたは多価フェノールとの合成によって得られるものを挙げることができ、グリセロールポリグリシジルエーテルなどの化合物が好ましい。このようなエポキシ化合物を含む表面処理剤の繊維表面への付着量としては、０．０５～１．５質量％、好適には０．１０～１．０質量％の範囲である。表面処理剤には、平滑剤、乳化剤、帯電防止剤、その他の添加剤等を必要に応じて混合してもよい。

[0024] さらに、上記ポリエステル繊維においては、Ｘ線小角回折による長周期が９～１２ｎｍであることが好ましい。ここでいうＸ線小角回折による長周期とは、繊維縦軸方向のポリエステルポリマーにおける結晶と結晶との間隔を意味する。本発明のタイヤに好適に用いることができるポリエステル繊維におけるこの長周期は、短い点に特徴があり、結晶と結晶とを結ぶタイ分子の数が多くなり、結果として、タイヤ補強用繊維として用いた場合の強力維持率を高く保つことができるのである。また、長周期を上記範囲とすることにより、繊維の物性を、高モジュラスかつ低収縮率のタイヤ補強用繊維に適した物性とすることができる。一般的には、長周期の範囲としては、９ｎｍが下限となる。好適には、上記ポリエステル繊維のＸ線小角回折による長周期は、１０～１１ｎｍの範囲とする。

[0025] 本発明のタイヤに好適に用いることができるポリエステル繊維としては、繊維表面（原糸表面）の末端カルボキシ基量が、１０当量／ｔｏｎ以下であ

ることが好ましい。本発明のタイヤに好適に用いることができるポリエステル繊維におけるポリマー全体のカルボキシ基量は、前述のとおり２０当量／ｔｏｎ以上が好適であるが、繊維表面のカルボキシ基量については、繊維表面に付着しているエポキシ化合物との反応により、それより少ない１０当量／ｔｏｎ以下となっていることが好ましい。このようにポリマー中のカルボキシ基が繊維表面においてエポキシ基と反応することにより、本発明に係るポリエステル樹脂は、極めて優れた接着性能を有するものとなる。このとき、繊維表面の末端カルボキシ基量が多く残存しすぎると、耐熱性や接着性が低下する傾向となる。

[0026] また、上記ポリエステル繊維は、繊維横軸方向の結晶サイズが３５～８０ｎｍ^{2}の範囲であることが好ましい。本発明に係るポリエステル繊維は、その繊維縦軸の結晶の間隔である長周期が１２ｎｍ以下と短いが、高強力繊維とするためには結晶の大きさも必要であり、本発明においては、繊維の横軸方向の結晶サイズが３５ｎｍ^{2}以上に成長することが好ましい。ただし、結晶サイズが大きすぎても繊維が剛直となり疲労性が低下するので、好適には、結晶サイズは８０ｎｍ^{2}以下とする。また、繊維横軸方向の結晶サイズは、より好適には、４０～７０ｎｍ^{2}の範囲とする。このように、繊維の横軸方向に結晶が成長することにより、タイ分子が繊維横軸方向へも発達しやすくなるので、繊維の縦横方向に３次元的な構造が構築され、タイヤ補強用に特に適した繊維となる。さらに、このような３次元構造をとることにより、繊維の損失係数ｔａｎδが低くなる。その結果、繰返し応力下での発熱量を抑制でき、繰返し応力を与えた後の接着性能を高く保つことが可能となり、タイヤ補強用途に特に好ましい繊維となる。

[0027] さらに、上記ポリエステル繊維においては、その繊維中の末端メチル基量が２当量／ｔｏｎ以下であることが好ましく、より好ましくは、末端メチル基が含まれていないものとする。ポリエステルポリマー中のメチル基は、反応性が低く、エポキシ基とまったく反応しないために、接着性の向上に有効なカルボキシ基とエポキシ基との反応を阻害する傾向にあるためである。繊

維を構成するポリマー中に、末端メチル基がないか、または、少ない場合には、表面処理剤中のエポキシ基との高い反応性が確保され、高い接着性や表面保護性能を確保することが可能となる。

[0028] さらにまた、上記ポリエステル繊維においては、繊維中の酸化チタン含有量が０．０５～３．０質量％であることが好ましい。酸化チタン含有量が０．０５質量％より少ないと、延伸工程等でローラと繊維との間に働く応力を分散させるための平滑効果が不十分となる傾向にあり、最終的に得られる繊維の高強度化に不利となるおそれがある。一方、酸化チタンの含有量が３．０質量％より多い場合には、酸化チタンがポリマー内部において異物として作用して延伸性を阻害し、最終的に得られる繊維の強度も低下する傾向にある。

[0029] さらにまた、上記ポリエステル繊維においては、その繊維表面におけるエポキシ指数が１．０×１０$^{-3}$当量／ｋｇ以下であることが好ましい。特には、ポリエステル繊維１ｋｇあたりのエポキシ指数が０．０１×１０$^{-3}$～０．５×１０$^{-3}$当量／ｋｇであることが好ましい。繊維表面のエポキシ指数が高い場合には、未反応のエポキシ化合物が多い傾向にあり、例えば、撚糸工程で粘性を帯びたスカムがガイド類に大量に発生するなど、繊維の工程通過性が低下するとともに、撚糸斑等の製品品質の低下を招く問題が発生する。

[0030] 上記ポリエステル繊維の強度としては、４．０～１０．０ｃＮ／ｄｔｅｘの範囲であることが好ましい。強度が低すぎる場合はもちろん、高すぎる場合も、結果的には、ゴム中での耐久性に劣る傾向となる。例えば、ぎりぎりの高強度での生産を行うと、製糸工程での断糸が発生しやすい傾向となり、工業繊維としての品質安定性に問題が生ずる傾向となる。また、繊維の１８０℃における乾熱収縮率は、１～１５％の範囲であることが好ましい。乾熱収縮率が高すぎる場合、加工時の寸法変化が大きくなる傾向にあり、繊維を用いた成形品の寸法安定性に劣るものとなりやすい。

[0031] 次に、好適なエポキシ樹脂を含む水溶性接着剤について説明する。

エポキシ樹脂を含む水溶性接着剤に用いる接着剤組成物としては、例えば

、（Ａ）２－オキサゾリン基若しくは（ブロックド）イソシアネート基を含有するエチレン性付加重合体、または、ヒドラジノ基を含有するウレタン系高分子重合体からなる熱可塑性高分子重合体と、（Ｂ）無水マレイン酸単位およびイソブチレン単位を含んでなる共重合体またはその誘導体からなる水溶性高分子と、（Ｃ）ジフェニルメタンジイソシアネートとイソシアネート基に対する熱解離性ブロック化剤との反応生成物、ノボラック化反応により得られるレゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合物、クロロフェノールとレゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合物、エポキシクレゾールノボラック樹脂からなる化合物、または、芳香族類をメチレン結合した構造を有する有機ポリイソシアネート類、複数の活性水素を有する化合物およびイソシアネート基に対する熱解離性ブロック化剤を反応させて得られる水性ウレタン化合物と、（Ｄ）脂肪族エポキシド化合物と、を含むものを挙げることができる。

[0032] （Ａ）熱可塑性高分子重合体は、主鎖がアクリル系重合体、酢酸ビニル系重合体、酢酸ビニル・エチレン系重合体などのエチレン性付加重合体、または直鎖構造を主体とするウレタン系高分子重合体のものである。また、熱可塑性高分子重合体の主鎖がエチレン性付加重合体からなる場合、実質的に炭素－炭素二重結合を１つ有する単量体由来の単位からなり、共役ジエン単量体等により導入される硫黄反応性のあるアリル位に水素基を有する炭素－炭素二重結合が、単量体組成比で１０％以下であることが好ましい。また、熱可塑性高分子重合体のペンダント基としての架橋性を有する官能基としては、オキサゾリン基、または（ブロックド）イソシアネート基である。また、熱可塑性高分子重合体は、好ましくは直鎖状構造を主体とする比較的高分子量領域の高分子重合体であり、特に好ましくは、ポリスチレン換算による重量平均分子量が１０，０００以上である。さらに、熱可塑性高分子重合体は、好ましくは比較的低～中分子量領域の分子であり、特に好ましくは、分子量９，０００以下である。さらにまた、熱可塑性高分子重合体は、ペンダント基として２－オキサゾリン基を含有するエチレン性付加重合体からなるこ

とが好ましい。さらにまた、熱可塑性高分子重合体の主鎖が直鎖状構造を主体とするポリウレタン系重合体からなり、ペンダント基としてヒドラジノ基を含有するポリウレタン重合体である。

[0033] 上記熱可塑性高分子重合体は、脂肪族エポキシド化合物と水溶性高分子または水性ウレタン化合物とを含み硬くなりがちな接着剤組成物マトリックスの可撓性を高める目的で、接着剤組成物に含有させる熱可塑性樹脂である。硫黄を含むゴム物品等では、熱可塑性高分子重合体の主鎖骨格に硫黄反応性があると硫黄架橋に伴う接着の熱劣化が大きくなるので、本発明においては、熱可塑性高分子重合体が、アリル位に水素原子を有する炭素－炭素二重結合を実質的に有しないものとしている。また、熱可塑性高分子重合体の主鎖骨格に、ペンダント基として結合する架橋性のある官能基、特に、合成樹脂表面の活性水素やカルボニル基に架橋性のある基が適度に含まれると、接着剤組成物の被覆層と合成樹脂表面の結合が得られるほか、分子内架橋などにより高温時の分子流動が抑制され、高温時接着力が向上するため好ましい。なお、過度な架橋基量になると、化学的耐熱性が低下するので好ましくない。熱可塑性高分子重合体に含ませる架橋性のある官能基量は、熱可塑性高分子重合体の主鎖骨格の分子量、ペンダント基としての架橋性のある官能基の種類や分子量などに依存する。一般的には、かかる架橋性のある官能基量が、熱可塑性高分子重合体の乾燥総重量に対し、０．０１ｍｍｏｌ／ｇ～６．０ｍｍｏｌ／ｇの範囲にあることが好ましい。

[0034] 上記熱可塑性高分子重合体は、上述したように、接着剤や粘着剤、塗料、バインダー、樹脂改質剤、コーティング剤等として各種用途で広く用いられる熱可塑性有機重合体を主骨格とし、主鎖構造に硫黄などの架橋剤の反応点となるアリル位に水素原子を有する炭素－炭素二重結合を実質的に含有せず、かつ、ペンダント基として架橋性の官能基を有するものである。なお、熱可塑性高分子重合体は、側鎖など、主鎖以外の構造がある場合には、炭素－炭素二重結合を持つことができるが、この二重結合は硫黄との反応性が低い、例えば、共鳴構造により安定的な、芳香性の炭素－炭素二重結合などが好

ましい。特に、工業的には、熱可塑性高分子重合体としては、アクリル系重合体、酢酸ビニル系重合体、酢酸ビニル・エチレン系重合体などのエチレン性付加重合体を好ましく用いることができる。また、直鎖状構造を主体とする比較的高分子量領域のウレタン系高分子重合体などの熱可塑性有機重合体も、分子内に存在する凝集エネルギーの大きいウレタン結合やウレタン結合による分子間２次結合による凝集破壊抗力が高く、耐久性が良好になるため、好ましく用いることができる。

[0035] 以下、熱可塑性高分子重合体の主鎖が、（ｉ）エチレン性付加重合体の場合、および、（ｉｉ）ウレタン系高分子重合体の場合に分けて説明する。

（ｉ）熱可塑性高分子重合体の主鎖がエチレン性付加重合体からなる場合には、炭素－炭素二重結合を１つ有するエチレン性不飽和単量体および炭素－炭素二重結合を２つ以上含有する単量体由来の単位からなり、好ましくは、付加反応性のある炭素－炭素二重結合が、全単量体の仕込み量を基準として単量体組成比で１０ｍｏｌ％以下である重合体であり、好ましくは０ｍｏｌ％である。

[0036] 主鎖がエチレン性付加重合体からなる熱可塑性高分子重合体の場合、主鎖骨格を構成する単量体で、炭素－炭素二重結合を１つ有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のα－オレフィン類；スチレン、α－メチルスチレン、モノクロルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、スチレン、スルホン酸ナトリウム等のα，β－不飽和芳香族単量体類；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ブテントリカルボン酸などのエチレン性カルボン酸類およびその塩；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチエレングリコール、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－アミノエチル等の不飽和カルボン酸のエステル類；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、マレイ

ン酸モノブチルエステルなどのエチレン性ジカルボン酸のモノエステル類；イタコン酸ジエチルエステル、フマル酸ジブチルエステルなどのエチレン性ジカルボン酸のジエステル類；アクリルアミド、マレイン酸アミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）メタクリルアミド、マレイン酸アミド等のα，β－エチレン性不飽和酸のアミド類；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマー；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、フマロニトリル、α－クロロアクリルニトリル等の不飽和ニトリル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルケトン；ビニルアミド；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等の含ハロゲンα，β－不飽和単量体類；酢酸ビニル、吉草酸ビニル、カプリル酸ビニル、ビニルピリジン等のビニル化合物；２－イソプロペニル－２－オキサゾリンなどの付加重合性オキサゾリン類；ビニルピロリドン等の複素環式ビニル化合物；ビニルエトキシシラン、α－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の不飽和結合含有シラン化合物などが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの単量体のラジカル付加重合により、熱可塑性高分子重合体を得ることが好ましい。

[0037] また、主鎖骨格を構成する単量体で、炭素－炭素二重結合を２つ以上含有する単量体としては、１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、クロロプレンなどのハロゲン置換ブタジエンなどの共役ジエン系単量体などが挙げられ、また、非共役ジエン系単量体としては、ビニルノーボルネン、ジシクロペンタジエン、１，４－ヘキサジエン等の非共役ジエン系単量体等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0038] 主鎖骨格がエチレン性付加重合体からなる熱可塑性高分子重合体は、炭素－炭素二重結合１つ有するエチレン性不飽和単量体および炭素－炭素二重結

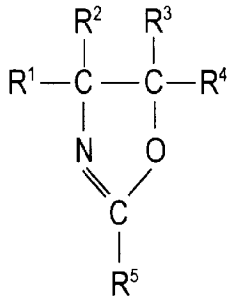
合を２つ以上含有する単量体由来の単位からなり、好ましくは、硫黄反応性のある炭素－炭素二重結合が、全単量体の仕込み量を基準として単量体組成比で１０ｍｏｌ％以下である重合体で、好ましくは０ｍｏｌ％である。

[0039] 上記の単量体をラジカル付加重合させて得られる熱可塑性高分子重合体のガラス転移温度は、－９０℃以上１８０℃以下が好ましく、より好ましくは－５０℃以上１２０℃以下、更に好ましくは０℃以上１００℃以下である。この理由は、熱可塑性高分子重合体のガラス転移温度が、－９０℃未満であると高温使用時のクリープ性が大きくなり、１８０℃以上では硬くなりすぎるため、軟質な熱可塑性樹脂特有の応力緩和性が小さくなり、また、タイヤ使用時などの高歪下でのコード疲労性が低下するからである。

[0040] ラジカル付加重合により得られる熱可塑性高分子重合体に、ペンダント基として導入する架橋性を有する官能基としては、オキサゾリン基、エポキシ基、アジリジン基、カルボジイミド基、ビスマレイミド基、ブロックドイソシアネート基、ヒドラジノ基、エピチオ基が挙げられる。架橋性の官能基を導入する理由は、熱可塑性高分子重合体に接する他の接着剤組成物成分や被着体成分との間で架橋反応することにより、接着性が向上するからである。

[0041] ラジカル付加重合により得られる重合体に、架橋性を有する官能基を導入して、熱可塑性高分子重合体とする方法としては、特に限定されない。例えば、オキサゾリンを有する付加重合性単量体、エポキシ基を有する付加重合性単量体、マレイミドを有する付加重合性単量体、ブロックドイソシアネート基を有する付加重合性単量体、エピチオ基を有する付加重合性単量体等を、上記ラジカル付加重合により得られる重合体を重合する際に共重合させる方法等を採用することができる。

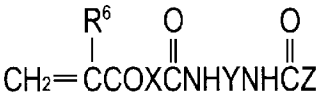
[0042] ペンダント基としてオキサゾリンを有する付加重合性単量体は、下記の一般式、



（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、アルキル、アラルキル、フェニルまたは置換フェニルであり、Ｒ[5]は付加重合性不飽和結合を持つ非環状有機基である）により表される。

[0043] オキサゾリンを有する単量体としては、２－ビニル－２－オキサゾリン、２－ビニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－ビニル－５－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－５－エチル－２－オキサゾリン等が挙げられる。これらのうち、２－イソプロペニル－２－オキサゾリンが、工業的にも入手し易いため好適である。

[0044] ペンダント基としてブロックドイソシアネート基を有する付加重合性単量体としては、下記の一般式、



（式中、Ｒ[6]は水素原子またはメチル基であり、Ｘは－ＯＢＯ－（但し、Ｂはハロゲン原子またはアルキル基で置換されていてもよい炭素原子数２～１０のアルキレン基である）または－ＮＨ－であり、Ｙは芳香族ジイソシアネートのイソシアネート残基であり、Ｚはケトオキシムの水素残基である）で表される化合物が好ましい。

[0045] ペンダント基としてブロックドイソシアネート基を有する付加重合性単量体は、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する重合性単量体に、公知のブロック剤を付加反応させることで得られる。イソシアネート基をブロックする公知のブロック化剤としては、例

えば、フェノール、チオフェノール、クロルフェノール、クレゾール、レゾルシノール、ｐ－ｓｅｃ－ブチルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ｐ－ｓｅｃ－アミルフェノール、ｐ－オクチルフェノール、ｐ－ノニルフェノール等のフェノール類；イソプロピルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等の第２級または第３級のアルコール；ジフェニルアミン、キシリジン等の芳香族第２級アミン類；フタル酸イミド類；ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム等のラクタム類；ε－カプロラクタム等のカプロラクタム類；マロン酸ジアルキルエステル、アセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステルなどの活性メチレン化合物；アセトキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類；３－ヒドロキシピリジンなどの塩基性窒素化合物および酸性亜硫酸ソーダ等が挙げられる。

[0046] 上記の熱可塑性高分子重合体としては、長期貯蔵時における架橋性官能基の保存安定性が良好であるオキサゾリン基を有する熱可塑性高分子重合体等が好適に用いられる。

[0047] なお、上記のエチレン性付加重合体からなる熱可塑性高分子重合体は、水分散性もしくは水溶性であると、環境への汚染が少ない水を溶剤に用いることができるので好ましい。特に好ましくは、水分散性樹脂である。

[0048] （ｉｉ）熱可塑性高分子重合体がウレタン系高分子重合体からなる場合には、本発明では、熱可塑性高分子重合体の主構造は、主に、ポリイソシアネートと、２個以上の活性水素を有する化合物とを重付加反応させて得られるウレタン結合や、ウレア結合などのイソシアネート基と活性水素の反応に起因する結合を、分子内に多数有する高分子重合体である。なお、イソシアネート基と活性水素との反応に起因する結合のみならず、活性水素化合物分子内に含まれるエステル結合、エーテル結合、アミド結合、および、イソシアネート基同士の反応で生成するウレトジオン、カルボジイミド等をも含む重合体であることは言うまでもない。

[0049] また、上記重付加重合により得られるウレタン系高分子重合体に導入するペンダント基としての架橋性官能基としては、ヒドラジノ基が挙げられる。

ヒドラジノ基は接着力が良好となるので好ましい。

[0050] なお、上記のウレタン系高分子重合体からなる熱可塑性高分子重合体は、水性であると、環境への汚染が少ない水を溶剤に用いることができるので好ましい。

[0051] 本発明におけるウレタン系高分子重合体の合成に用いられるポリイソシアネートとしては、従来より一般に用いられる芳香族、脂肪族、脂環族の有機ポリイソシアネートを使用でき、例えば、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４（２，４，４）－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、３，３’－ジメチルジフェニル、４，４’－ジイソシアネート、ジアニシジンイソシアネート、ｍ－キシレンジイソシアネート、 水添化キシレンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、１，４－シクロヘキシルジイソシアネート、リジンイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート、ウレタン変性トルエンジイソシアネート、アロファネート変性トルエンジイソシアネート、ビュウレット変性トルエンジイソシアヌレート、イソシアヌレート変性トルエンジイソシアネート、ウレタン変性ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、アシル尿素変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0052] 本発明におけるウレタン系高分子重合体の合成に用いられる、２個以上の活性水素を有する化合物としては、分子末端または分子内に２個以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基またはメルカプト基等を有するもの

で、一般に公知のポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリシロキサン等であり、好ましくは、分子末端に２個以上のヒドロキシル基を有するポリエーテルまたはポリエステルである。これら２個以上の活性水素を有する化合物は、好ましくは分子量５０～５，０００とする。

[0053] 具体的には例えば、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，４－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２，４－ペンタンジオール、３，３－ジメチル－１，２－ブタンジオール、２－エチル－２－メチル－１，３－プロパンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，５－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２，５－ヘキサンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、１，７－ヘプタンジオール、２－メチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、１，２－オクタンジオール、１，８－オクタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、プロピレンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、１，２，６－ヘキサントリオール、水添ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物などの低分子ポリオール類；２，２－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸、２，５，６－トリメトキシ－３，４－ジヒドロキシヘキサン酸、２，３－ジヒドロキシ－４，５－ジメトキシペンタン酸などのカルボキシ基含有ポリオール類などの低分子ポリオール類が挙げられる。

[0054] 高分子量ポリオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合物、ＴＨＦ／エチレンオキサイド共重合物、ＴＨＦ／プロピレンオキサイド共重合物などのポリエーテルポリオール類；ジメチロ

ールプロピオン酸、ポリエチレンアジペート、ポリ（プロピレンアジペート）、ポリーεーカプロラクトン、およびこれらの共重合物であるポリエステルポリオール類；ポリエーテルエステルポリオール、ポリ炭酸エステル化合物等のポリカーボネートポリオール、炭化水素骨格ポリオールや、これらの重付加体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。またこれらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0055] 上記ポリウレタン系高分子重合体に用いられる、２個以上の活性水素を有する化合物としては、少なくとも１種以上が、芳香族類もしくは芳香族類をメチレン結合した構造を含む化合物を含有することが好ましい。これは、芳香族類をメチレン結合した構造を含むことで、ポリエステル素材などに対する密着性が得られるからである。また、芳香族類をメチレン以外の結合で結ばれた構造を含む化合物も、同様な効果により好ましい。

[0056] ペンダント基としてヒドラジノ基を有するウレタン系高分子重合体の具体的な合成方法については、特に限定されない。具体的には例えば、まず、２個以上の活性水素を有する化合物と、過剰量のポリイソシアネートを重付加反応等により反応させ得られた末端イソシアネートを有するウレタン系高分子重合体を製造し、３級アミンなどの中和剤によって中和した後、水を加え転相させ、多官能カルボン酸ポリヒドラジドにより鎖延長と、末端イソシアネート封鎖の処理を行えばよい。

[0057] 上述の２個以上の活性水素を有する化合物と、過剰量のポリイソシアネートとの反応は、従来から公知の一段式又は多段式イソシアネート付加反応法により、室温または４０～１２０℃程度の温度条件下で行うことができる。上記反応では、ジブチル錫ジラウレート、スタナスオクトエート、トリエチルアミン等の公知の触媒、リン酸、アジピン酸、ベンゾイルクロライド等の反応制御剤、および、イソシアネート基と反応しない有機溶媒を使用してもよい。上記溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；Ｎ－メチルピ

ロリドンなどのアミド系溶媒；トルエン；キシレン等が挙げられる。

[0058] 上記反応で使用される中和剤としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、Ｎ－メチルモルホリン、モルホリン、２，２－ジメチルモノエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルモノエタノールアミンなどのアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。上記反応で使用される多官能カルボン酸ポリヒドラジドとしては、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド（ＡＤＨ）、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、４，４′－オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、トリメシン酸トリヒドラジド、１，３－ビス（ヒドラジノカルボエチル）－５－イソプロピルヒダントイン（ＶＤＨ）、エノコ酸ジヒドラジド、７，１１－オクタデカジエン－１，１８－ジカルボヒドラジド、ポリアクリル酸ヒドラジド、アクリルアミド－アクリル酸ヒドラジド共重合体などである。これらの中でもアジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドと１，３－ビス（ヒドラジノカルボエチル）－５－イソプロピルヒダントイン（ＶＤＨ）が好ましく使用される。

[0059] また、必要に応じて、ジアミン、ポリアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン等のＮ－アルキルジアルカノールアミン；ジヒドラジド化合物などの公知の鎖伸長剤も使用できる。

[0060] 以上のポリイソシアネートと、２個以上の活性水素を有する化合物とを重付加反応させて得られる高分子重合体は、そのガラス転移温度が、－９０℃以上１８０℃以下であることが好ましく、より好ましくは－５０℃以上１２０℃以下、更に好ましくは０℃以上１００℃以下である。これは、ウレタン系高分子重合体のガラス転移温度が、－９０℃未満であると高温使用時のクリープ性が大きくなり、１８０℃以上では硬くなりすぎるため、軟質な熱可塑性樹脂特有の応力緩和性が小さくなるためである。また、タイヤ使用時な

どの高歪下でのコード疲労性が低下することからも、好ましくない。

[0061] このようにして得られたウレタン系熱可塑性高分子重合体の分子量としては、ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値でＭｗ（重量平均分子量）＝１０，０００以上、より好ましくは２０，０００以上である。この理由は、分子量が小さいと、ウレタン系高分子重合体の接着剤組成物での接着による歪を吸収する改善効果が得られなくなるからである。なお、得られたウレタン系高分子重合体の水分散液中に有機溶媒が含有される場合、必要に応じて減圧、加熱条件下で留去することができる。

[0062] （Ｂ）水溶性高分子は、水または電解質を含む水溶液に溶解するものである。水溶性高分子は、分子内にカルボキシル基を含有する。カルボキシル基を有する水溶性高分子の主鎖は、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体またはその誘導体である。さらに、本発明に係る水溶性高分子は、上記化合物の塩であってもよい。なお、水溶性高分子は水に溶解させて使用することができるが、塩基性物質による中和物である塩として溶解させて使用することもできる。具体的な水溶性高分子の例としては、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体、または、これらの塩基性物質による中和物である。

[0063] 水溶性高分子を中和する塩基性物質としては、塩基性物質であれば特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどのアルカリ金属の酢酸塩；リン酸三ナトリウムなどのアルカリ金属のリン酸塩が挙げられ、これらの中では水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましく用いられる。特に好ましくは、ポリエステルなどの樹脂材料を加水分解させ劣化させる作用のあるアルカリ金属成分を含む塩基より、樹脂材料に塗布した後の加熱工程などで飛散する、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチ

ルアミンなど、沸点が１５０℃以下、特には１００℃以下である揮発性塩基が好ましい。

[0064] また、水溶性高分子は、その構造には特に制限はなく、直鎖であっても、分岐していても、あるいは二次元、三次元に架橋していてもよいが、性能の点から、直鎖あるいは分岐鎖の構造のみの重合体であると好ましい。この重合体の特徴としては、接着剤組成物の水溶液などでブレンドする際に、主鎖がなるべくゴムまり状にならず、広がることが好ましい。このように主鎖が広がることで、カルボキシル基と接着剤マトリックスの相互作用で、接着剤組成物の耐熱変形性を向上することが可能となる。なお、水溶性高分子が部分的に水溶する場合により、例えば、コロイダルディスパージョンなどのように、十分広がらなくても、接着剤組成物マトリックスと部分的に相溶されれば、効果を得ることができる。また、水溶性高分子は、実質的に炭素ー炭素二重結合を１つ有する単量体由来の単位からなることが好ましい。この理由は、主鎖骨格に硫黄反応性があると、硫黄架橋に伴う接着の熱劣化が大きくなる他、水溶時に分子鎖が広がり相溶性が向上するためである。また、水溶性高分子は、比較的高分子量領域の高分子重合体であることが好ましく、好ましくは重量平均分子量が３，０００以上、特に好ましくは１０，０００以上、更に好ましくは８０，０００以上である。

[0065] （Ｃ）化合物は、主に接着剤組成物の一方の被着体である樹脂材料への接着を促進する作用を目的として、接着剤組成物中に含ませる。このような化合物を接着剤組成物に含有させる理由は、以下のとおりである。基材となるポリエステル樹脂などの合成樹脂素材は、扁平線状な高分子鎖からなり、この高分子鎖は、これに含まれる芳香族などに由来するπ電子的雰囲気を有している。従って、接着剤組成物の成分中に、分子側面に芳香族性π電子を有する分子構造が含まれると、この分子構造部分と前記樹脂の高分子鎖のπ電子的雰囲気部分との間のπ電子的な相互作用により、接着剤組成物の樹脂表面への密着性や、樹脂の高分子鎖間への拡散などの効果も得られやすくなるのである。

[0066] また、（Ｃ）化合物の極性官能基は、接着剤組成物中に含まれるカルボキシル基、架橋性成分であるエポキシ基、（ブロックド）イソシアネート基などと反応する基であることが好ましい。具体的には、エポキシ基、（ブロックド）イソシアネート基などの架橋性官能基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などを挙げることができる。

[0067] （Ｃ）化合物の分子構造としては、分岐などせず直鎖状であることが好ましい。この分子構造は、メチレンジフェニル、または、比較的に線状な分子構造のポリメチレンポリフェニルの構造が好ましい。なお、芳香族類をメチレン結合された分子構造部分の分子量は、特に規制されないが、好ましくは６，０００以下、より好ましくは２，０００以下である。この理由は、分子量が６，０００超過になると高分子量となり過ぎ、投錨効果がほとんど一定であるにもかかわらず、基材への拡散性が小さくなるからである。また、極性官能基を有する芳香族類をメチレン結合した構造を有する化合物としては、比較的低～中分子量領域の分子で、分子量９，０００以下であることも好ましい。さらに、極性官能基を有する芳香族類をメチレン結合した構造を有する化合物は、水性（水溶性あるいは水分散性）であることが好ましい。

[0068] かかる（Ｃ）化合物は、ジフェニルメタンジイソシアネートを熱解離性ブロック化剤でブロック化した反応生成物、ノボラック化反応により得られるレゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合物、クロロフェノール・レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物、または、エポキシ基を有するクレゾールノボラック樹脂である。

[0069] ジフェニルメタンジイソシアネートとイソシアネート基に対する熱解離性ブロック化剤との反応生成物としては、イソシアネート基をブロックする公知のブロック化剤でブロックした反応物が挙げられる。具体的には、エラストロンＢＮ６９や、ＤＥＬＩＯＮ　ＰＡＳ－０３７などの市販のブロックドポリイソシアネート化合物を用いることができる。

[0070] また、クロロフェノールとレゾルシンとホルムアルデヒドの縮合物としては、具体的には、ノボラック化反応により得られるレゾルシン・ホルムアル

デヒド縮合物として、ＷＯ９７／１３８１８公報の実施例に記載のノボラック化反応により得られるレゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物、クロロフェノールとレゾルシンとホルムアルデヒドの縮合物として、ナガセ化成工業（株）のデナボンド、デナボンドーＡＬ、デナボンドーＡＦなどを用いることができる。

[0071] エポキシクレゾールノボラック樹脂としては、旭チバ（株）のアラルダイトＥＣＮ１４００、ナガセ化成工業（株）のデナコールＥＭ－１５０などの市販の製品を用いることができる。このエポキシノボラック樹脂はエポキシド化合物でもあるため、接着剤組成物の高温での流動化を抑制する接着剤分子の分子間架橋成分としても作用する。フェノール類とホルムアルデヒド縮合物をスルホメチル化変性した化合物は、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合反応の、反応の前、反応中、あるいは反応の後にスルホメチル化剤を加熱反応させた化合物である。スルホメチル化剤としては亜硫酸、重亜硫酸と塩基性物質の塩が挙げられる。具体的には、特願平１０－２０３３５６号公報の実施例に記載のフェノール類とホルムアルデヒド縮合物のスルホメチル化変性物などを用いることができる。

[0072] （Ｃ）化合物としては、芳香族類をメチレン結合した構造（分子構造）（以下、「芳香族類メチレン結合構造」とも称する）を有する有機ポリイソシアネート類と、複数の活性水素を有する化合物と、イソシアネート基に対する熱解離性ブロック化剤とを反応させて得られる水性ウレタン化合物を用いてもよい。この水性ウレタン化合物は、主に接着剤組成物の合成樹脂への接着を促進する目的で含ませるものであり、接着性改良剤としてだけでなく、可撓性のある架橋剤として、接着剤組成物分子鎖の高温時流動化を抑止する作用も期待できる。水性ウレタン化合物は、芳香族類がメチレン結合された様式の構造をもつ有機ポリイソシアネート化合物を反応させたウレタン反応物であり、芳香族類がメチレン結合された様式の構造を分子内に２つ以上有することが好ましい。

[0073] 水性ウレタン化合物がベンゼン環、または、芳香族類をメチレン結合され

た様式の構造を分子内に含むことが好ましい理由としては、以下のとおりである。基材となるポリエチレンテレフタレートなどの合成樹脂素材は、扁平線状な高分子鎖からなり、この高分子鎖間もしくは表面は、高分子鎖に含まれる芳香族などに由来するπ電子的雰囲気を有している。従って、水性ウレタン化合物中に、側面に芳香族性π電子を有する分子構造が含まれると、この分子構造部分で、π電子的な相互作用により、基材の樹脂の表面への密着や、高分子鎖間へ分散するなどの効果が得られやすくなるのである。

[0074] この芳香族類メチレン結合構造としては、メチレンジフェニル、または、比較的線状の分子構造であれば、ポリメチレンポリフェニルの構造が好ましい。なお、芳香族類メチレン結合構造部分の分子量は、特に限定されないが、好ましくは分子量６，０００以下であり、より好ましくは２，０００以下である。この理由は、分子量が６，０００超過と高分子量になると、投錨効果がほとんど一定にもかかわらず、基材への拡散性が小さくなるからである。

[0075] なお、ブロックドメチレンジフェニルジイソシアネートなど、分子内に１つの芳香族類メチレン結合構造を有するイソシアネート化合物は、基材と接着剤層間の投錨効果を期待するには、基材に作用した水性ウレタン化合物と他の接着剤組成物成分との間で架橋させることが必要となる。しかし、分子内の複数箇所に芳香族類メチレン結合構造部を有し結合させている水性ウレタン化合物は、基材に作用する芳香族類メチレン結合構造部分以外の箇所で架橋もしくは接着剤組成物に機械的投錨し、比較的ロスの少ない接着促進効果が得られるので好ましい。勿論、水性ウレタン化合物に、これら分子内に１つの芳香族類メチレン結合構造を有する化合物接着促進剤を本発明の接着剤組成物に添加することもできる。

[0076] また、接着性改良剤である水性ウレタン化合物は、２個以上の熱解離性のブロックされたイソシアネート基を分子内に有することが好ましい。この理由は、基材となるポリエチレンテレフタレートなどの樹脂素材の表面近傍や他の接着剤組成物成分、または被着ゴムにある活性水素と反応し、架橋によ

り接着を促進できるためである。また、水性ウレタン化合物には、塩を生成しうる基または親水性ポリエーテル鎖などの親水性の基を有することが好ましい。この理由は、衛生上有利である水を溶媒として使用できるためである。

[0077] 熱解離性のブロックされたイソシアネート基のブロック化剤化合物としては、前述のイソシアネート基をブロックする公知のブロック化剤を挙げることができる。

[0078] 塩を生成しうる基もしくは親水性ポリエーテル鎖などの親水性の基の導入方法として、例えば、アニオン系親水性の基の導入方法としては、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させた後、その末端イソシアネート基の一部にタウリン、Ｎ－メチルタウリン、Ｎ－ブチルタウリン、スルファニル酸等のアミノスルホン酸のナトリウム塩など、活性水素を有する有機酸の塩類を反応させる方法、および、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させる段階で、あらかじめＮ－メチルージエタノールアミン等を添加するなどによって三級窒素原子を導入しておき、その三級窒素原子をジメチル硫酸などで四級化しておく方法が挙げられる。また、例えば、親水性ポリエーテル鎖などの親水性の基の導入方法としては、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させた後、その末端イソシアネート基の一部に３５０～３，０００の分子量をもつ単官能性ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類（例えば、Ｂｒｏｘ　３５０、５５０、７５０（ＢＰＣｈｅｍｉｃａｌｓ社製））などの、少なくとも１つの活性水素と親水性ポリエーテル鎖とを有する化合物を反応させる方法が挙げられる。これらの化合物の親水性ポリエーテル鎖は、少なくとも８０％、好ましくは１００％のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド単位を含む。

[0079] また、水性ウレタン化合物に用いる有機ポリイソシアネート類は、芳香族類メチレン結合構造を含み、例えば、メチレンジフェニルポリイソシアネート、または、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等が挙げられる。好ましくは、分子量６，０００以下のポリメチレンポリフェニルポリイソ

シアネートが好ましく、より好ましくは分子量４０，０００以下のポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートである。

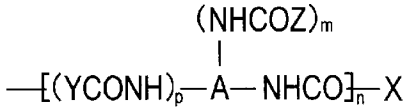
[0080] 水性ウレタン化合物は、芳香族類をメチレン結合した構造、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートやポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートなどの芳香族含有有機ポリイソシアネートとブロック化剤を含むことが好ましい。また、水性ウレタン化合物は、好ましくは比較的低～中分子量領域の分子で、好ましくは分子量９，０００以下、より好ましくは５，０００以下である。芳香族ポリイソシアネートのブロック化剤を含む化合物としては、公知のイソシアネートブロック化剤を含むブロックドイソシアネート化合物が好ましい。

[0081] また、水性ウレタン化合物は、官能基数が３～５の有機ポリイソシアネート化合物と、分子量５，０００以下で２～４個の活性水素を有する化合物とを反応させて得られる遊離イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーに、イソシアネート基をブロックする熱解離性ブロック化剤、および、少なくとも１つの活性水素および少なくとも１つのアニオン性、カチオン性もしくは非イオン性の親水性基を有する化合物を処理することで得られる、一分子中に２個以上の熱解離性のブロックされたイソシアネート基と親水性基を有する水性樹脂であることが好ましい。

[0082] より好ましくは、水性ウレタン化合物は、分子量２，０００以下で、かつ、官能基数が３～５の有機ポリイソシアネート化合物（α）４０～８５質量％と、分子量５，０００以下で２～４個の活性水素を有する化合物（β）５～３５質量％と、熱解離性のイソシアネート基ブロック化剤（γ）５～３５質量％と、少なくとも１つの活性水素および少なくとも１つのアニオン性、カチオン性もしくは非イオン性の親水基を有する化合物（δ）５～３５質量％と、これら以外の活性水素を含む化合物（ε）０～５０質量％との反応生成物をベースとする水溶性樹脂であって、（α）～（ε）の質量百分率の合計が（α）～（ε）の質量を基準にして１００であり、これらの成分の量が、熱解離性のブロックドイソシアネート基（ＮＣＯ、分子量＝４２として計

算）が０．５～１１質量％となるように選択される水分散性もしくは水溶性の水性樹脂であることが好ましい。

[0083] さらに好ましくは、水性ウレタン化合物は、下記の一般式、



（式中、Ａは官能基数３～５の有機ポリイソシアネート化合物のイソシアネート残基を示し、Ｙは熱処理によりイソシアネート基を遊離するブロック化剤化合物の活性水素残基を示し、Ｚは分子中、少なくとも１個の活性水素原子および少なくとも１個の塩を生成しうる基もしくは親水性ポリエーテル鎖を有する化合物の活性水素残基を示し、Ｘは２～４個の水酸基を有し平均分子量が５，０００以下のポリオール化合物の活性水素残基であり、ｎは２～４の整数であり、ｐ＋ｍは２～４の整数（ｍ≧０．２５）である）で示される熱反応型水溶性ポリウレタン化合物であることが好ましい。

[0084] 上記平均分子量が５，０００以下で２～４個の活性水素を有する化合物としては、下記（ｉ）～（ｖｉｉ）からなる群から選ばれる化合物が挙げられる。

（ｉ）２～４個の水酸基を有する多価アルコール類、

（ｉｉ）２～４個の第一級および／又は第二級アミノ基を有する多価アミン類、

（ｉｉｉ）２～４個の第一級および／又は第二級アミノ基と水酸基を有するアミノアルコール類、

（ｉｖ）２～４個の水酸基を有するポリエステルポリオール類、

（ｖ）２～４個の水酸基を有するポリブタジエンポリオール類およびそれらと他のビニルモノマーとの共重合体、

（ｖｉ）２～４個の水酸基を有するポリクロロプレンポリオール類およびそれらと他のビニルモノマーとの共重合体、

（ｖｉｉ）２～４個の水酸基を有するポリエーテルポリオール類であって、多価アミン、多価フェノールおよびアミノアルコール類のＣ２～Ｃ４のアル

キレンオキサイド重付加物、Ｃ３以上の多価アルコール類のＣ２～Ｃ４のアルキレンオキサイド重付加物、Ｃ２～Ｃ４のアルキレンオキサイド共重合物、またはＣ３～Ｃ４のアルキレンオキサイド重合物。

本発明では、２～４個の水酸基を有し平均分子量が５，０００以下のポリオール化合物の活性水素残基を用いることができるが、特に、上記（ｉ）～（ｖｉｉ）からなる群から選ばれる化合物であれば限定されない。

[0085] また、上記２～４個の水酸基を有し平均分子量が５，０００以下のポリオール化合物としては、平均分子量が５，０００以下であれば、熱可塑性高分子重合体で前述したポリオール類等が挙げられる。これらのうちビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物など、芳香族類をメチレン結合した構造を含むポリオール化合物であれば、水性ウレタン化合物の有機イソシアネートの残基のみならず、ポリオール類の活性水素残基にも芳香族類をメチレン結合した構造を導入することができる。

[0086] さらに、上記熱処理によりイソシアネート基を遊離するブロック剤化合物としては、公知のイソシアネートブロック化剤が挙げられる。

[0087] 水性ウレタン化合物の合成方法としては、具体的には、特公昭６３－５１４７４公報に記載の方法など、公知の方法で製造できる。また、これらの方法に基づき合成した熱反応型水性ウレタン樹脂のほか、第一工業製薬（株）製エラストロンＢＮ２７などの商品を用いることもできる。

[0088] （Ｄ）脂肪族エポキシド化合物は、接着剤組成物の架橋剤として含ませる。脂肪族エポキシド化合物は、１分子中に好ましくは２個以上、より好ましくは４個以上のエポキシ基を含む化合物である。この理由は、エポキシ基が多官能であるほど、接着剤組成物の高温領域での応力によるクリープやフローを抑制効果が高く、高温での接着力が高くなるからである。

[0089] また、上記２個以上のエポキシ基を含む化合物としては、多価アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応生成物であることが好ましい。脂肪族エポキシド化合物としては、脂肪酸のグリシジルエステル類、脂肪族多価アルコールのグリシジルエーテル類、環状脂肪族エポキシド化合物類などが挙げら

れる。このエポキシド化合物は、特に前述の可撓性エポキシ樹脂である、長鎖脂肪酸のグリシジルエステルや多価アルコールのグリシジルエーテルなどが好ましく用いられる。

[0090] 脂肪族エポキシド化合物の具体例としては、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリチオールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなどの多価アルコール類とエピクロルヒドリンの反応生成物が挙げられる。

[0091] 多価アルコール類とエピクロルヒドリンの反応生成物のうち、特に好ましくは、ポリグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテルである。この理由は、これら化合物が、エポキシ基が多官能で高温時の接着剤層の応力によるフロー、クリープによる高温接着力低下が少なく、また長鎖状で柔軟な主骨格構造で可撓性があるため、架橋による接着剤層の硬化・収縮の発生が小さく、内部歪応力による接着力低下が小さくなるためである。これらソルビトール・ポリグリシジルエーテル、ポリグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ樹脂としては、市販の薬品を用いることができる。

[0092] かかる脂肪族エポキシド化合物は、水に溶解するか、または、乳化により水に分散させて使用できる。乳化液とするには、例えば、かかるポリエポキシド化合物をそのまま水に溶解するか、または、必要に応じて少量の溶媒に溶解したものを、公知の乳化剤、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物等を用いて水に乳化できる。

[0093] 本発明に用いる接着剤組成物は、さらに、（Ｅ）金属塩と、（Ｆ）金属酸

化物と、（Ｇ）ゴムラテックスと、からなる群から選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましい。このうち金属塩や金属酸化物は、接着剤組成物の充填剤として含ませることで、安価な充填剤でコスト性を良好にするとともに、接着剤組成物に延性や強靭性を付与する目的で用いることができる。

[0094] （Ｅ）金属塩および（Ｆ）金属酸化物としては、多価金属塩や多価金属酸化物が好ましい。なお、ここでいう「金属」とは、ホウ素や、珪素などの類金属をも含包する。多価金属塩や多価金属酸化物は、水酸化ナトリウムなど１価のアルカリなどと比較して、ポリエステルなどの基材となる樹脂材料をアルカリ加水分解でさせるなどの劣化作用が小さく好ましいほか、接着剤組成物中のカルボキシル基を含むポリマー間をイオン結合的な相互作用で架橋する効果も期待できる。多価金属塩としては、例えば、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウム、鉄、ニッケルなどの２価以上の、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、塩化物、水酸化物、珪酸塩などの塩が挙げられる。多価金属酸化物としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、ホウ素、珪素、ビスマス、マンガン、鉄、ニッケルの酸化物、または、これら酸化物がその構成要素となっている、ベントナイト、シリカ、ゼオライト、クレー、タルク、サテン白、スメクタイトなどが挙げられる。これら金属塩および金属酸化物の充填物は、微細粒子として接着剤組成物に添加することが好ましく、平均の粒子径は好ましくは２０μｍ以下、特に好ましくは１μｍ以下である。また、金属塩および金属酸化物は、既知の界面活性物質あるいは水溶性高分子により、水に分散して用いることができる。本発明においては、水溶性高分子をその保護コロイドとして利用して比較的安定な水分散体を得ているが、水分散できるものであれば、特にこの方法には限定されない。

[0095] （Ｇ）ゴムラテックスとしては、公知のゴムラテックスを用いることができる。例えば、ビニルピリジン－共役ジエン化合物系共重合体ラテックスおよびその変性ラテックス、スチレン－ブタジエン共重合体ラテックスおよびその変性ラテックス、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体ラテックスお

よびその変性ラテックス、天然ゴムラテックス等であり、これらを１種または２種以上にて含有させることが可能である。変性ラテックスとしては、カルボキシル化変性やエポキシ変性などを行うことができる。

[0096] 本発明に用いる接着剤組成物の配合比率としては、（Ａ）成分の含有量が接着剤組成物の乾燥重量の１０～７５質量%、特には１５～６５質量%、さらには２０～５５質量%、（Ｂ）成分の含有量が接着剤組成物の乾燥重量の５～７５質量%、特には１５～６０質量%、さらには１８～４５質量%、（Ｃ）成分の含有量が接着剤組成物の乾燥重量の１５～７７質量%、特には１５～５５質量%、さらには１８～５５質量%、（Ｄ）成分の含有量が接着剤組成物の乾燥重量の９～７０質量%、特には１０～４５質量%、さらには１５～３０質量%、となるよう選定することが好ましい。

[0097] また、任意成分である（Ｅ）成分の含有量は、接着剤組成物の乾燥重量の５０質量%以下であることが好ましく、より好ましくは３～４０質量%である。また、（Ｆ）成分の含有量は、接着剤組成物の乾燥重量の５０質量%以下であることが好ましく、より好ましくは３～４０質量%である。さらに、（Ｇ）成分の含有量は、接着剤組成物の乾燥重量の１８質量%以下であることが好ましく、より好ましくは１０質量%以下である。

[0098] 本発明に用いる接着剤組成物には、上記の（Ａ）～（Ｇ）成分に加えて、水や有機溶剤などの溶剤や、水溶性および／または水分散性ポリエステル樹脂、水溶性および／または水分散性ナイロン樹脂、架橋基を有さない水性ウレタン樹脂、水溶性のセルロース系共重合体等の水溶性樹脂や水分散性樹脂を含んでもよい。これらの水溶性樹脂や水分散性樹脂は、一般的に接着剤組成物の乾燥重量の３０質量%以下で含有させることが好ましいが、これには限定されない。

[0099] 上記接着剤組成物は、合成繊維などの合成樹脂材料の被着体と、硫黄を含むゴム組成物の被着体間の接着など、いずれかの被着体に含まれる加硫剤が接着剤組成物へ移行して、接着剤組成物が加硫剤により架橋される接着方法において、効果が得られる。

[0100] 上記加硫剤としては、硫黄；テトラメ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サルファイドなどのチウラムポリサルファイド化合物、４，４－ジチオモルフォリン、ｐ－キノンジオキシム、ｐ，ｐ’－ジベンゾキノンジオキシム、環式硫黄イミドなど有機加硫剤が挙げられる。

[0101] 本発明においては、上記エポキシ系接着剤組成物による処理後のコードに、さらに、ＲＦＬ系接着剤組成物による接着剤処理を施すことが好ましい。撚糸後に、上記エポキシ系接着剤組成物で接着剤処理を施した後、さらに、ＲＦＬ系接着剤による処理を施すことで、より優れた残存接着評価法における接着レベルを発現させることができる。通常、接着剤処理工程の回数を増やすと、その途中過程の熱入れ工程による影響によりコード物性が変化してしまい、好ましくないと考えられていたが、上記特定のポリエステルフィラメントを用いたコードに対するエポキシ系接着剤組成物での接着剤処理およびＲＦＬ系接着剤による接着剤処理を組み合わせることで、ゴムに対する残存接着評価法における接着レベルに優れたポリエステルコードを得ることができる。

[0102] 上記ＲＦＬ系接着剤による接着剤処理は、常法に従い実施することができ、特に制限されるものではない。ＲＦＬ系接着剤処理液としては、例えば、レゾルシン・ホルマリン初期縮合物／ゴムラテックス（例えば、スチレンブタジエンラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックスなどの３０～６０％エマルジョン）＝１：２～１：２０（質量比）を用いることができ、これらの成分に加えて、必要に応じ、ノボラック化反応により得られるレゾルシン・ホルマリン縮合物やメチレンジフェニルジポリイソシアネートを含むブロックドイソシアネート水分散体、芳香族類をメチレン結合された様式の構造の接着性改良剤などを配合することができる。ＲＦＬ系接着剤処理液でコードを処理する際には、コードを被覆するＲＦＬ系接着剤組成物の乾燥重量が、コード重量に対し０．５～６．０質量％、好ましくは２～６質量％となるようにする。処理後のコードは、例えば、温度１００～１５０℃での乾燥後に、例えば、２００～２５０℃の温度で熱処

理することができる。

[0103] 上述のようにして、上記コードに対し、上記エポキシ系接着剤組成物と、好適にはさらにＲＦＬ系接着剤による接着剤処理を施して得られるポリエステルコードを、未加硫ゴムに埋設して加硫する等の方法により、コードとゴムとの間に強固な接着を得ることができる。

[0104] 次に、本発明に好適に用いることができるＲＦＬを含む水溶性接着剤について説明する。好適に用いることができるＲＦＬを含む水溶性接着剤は、レゾルシンと、ホルムアルデヒドと、ゴムラテックスとを含むＲＦＬ接着剤液に、さらに、乳化重合されたブロックドイソシアネート化合物と、アンモニアと、を含むものであって、好適には乳化重合されたブロックドイソシアネート化合物の含有量は１５～４５質量％である。

[0105] ＲＦＬ接着剤液と、乳化重合されたブロックドイソシアネート化合物とを用いた配合において、レゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合反応の触媒として、水酸化ナトリウム等の金属触媒を用いずにアンモニアのみを用い、さらに、乳化重合されたブロックドイソシアネート化合物の含有量を上記範囲としたことで、１浴処理により残存接着評価法の接着レベルを向上させることができる。

[0106] 反応触媒としてアンモニアを用いているのは、水酸化ナトリウムのような金属化合物触媒はＲＦＬ接着剤樹脂の硬化を促進するので、接着剤樹脂の柔軟性を確保するのに適さないためである。また、金属化合物触媒は強塩基性であるので、ゴムやコードの劣化を促進しやすいためである。これに対し、アンモニアは弱塩基性であるため、硬化反応が適切な速度で進行する。これにより、接着剤の柔軟性を保持することができる。また、アンモニアレゾール型樹脂から、アンモニアは気化させることにより系中から脱離させることができるため、物理的な軟化および塩基によるゴム劣化を抑制することができる。

[0107] また、乳化重合されたブロックドイソシアネート化合物の含有量を１５～４５質量％とするのは、乳化重合されたブロックドイソシアネートの含有量

が４５質量％を超えると、接着力は十分に得られるものの、接着剤組成物が硬くなって、タイヤ製造時の作業性を確保することが困難となり、また、コストの面でも好ましくないためである。一方、乳化重合されたブロックドイソシアネート化合物の含有量が１５質量％未満の場合、ポリエステル等の不活性なコードへの親和性が不十分となり、接着力の確保が困難となるためである。上記含有量は、好適には２０～４０質量％である。また、ブロックドイソシアネート化合物が乳化重合されていることで、接着剤処理中にブロックドイソシアネート化合物が沈殿することなく、作業安定性を確保することができるという効果も得ることができる。

[0108] 上記ＲＦＬを含む水溶性接着剤においては、接着剤組成物中に、レゾルシン１．０ｍｏｌに対して、アンモニアが０．５～５．０ｍｏｌの割合で添加されていることが好ましい。レゾルシン１．０ｍｏｌに対して、アンモニアの添加量が０．５ｍｏｌ未満では、レゾルシン樹脂触媒としての効果が十分でなく、熟成反応に時間を要してしまい、熟成反応が十分に進行せず、接着性を確保できない場合がある。また、アンモニアレゾールの量が少ないため、接着剤樹脂が硬化してしまうおそれがある。一方、アンモニアの添加量が５．０ｍｏｌを超えると、反応系を促進してしまうため、接着剤樹脂の柔軟性を損なうおそれがある。

[0109] また、ゴムラテックスが、ビニルピリジン、スチレンおよびブタジエンの共重合ゴムラテックスであることが好ましく、より好ましくは、ビニルピリジン、スチレンおよびブタジエンの２段重合からなる２重構造を有する共重合ゴムラテックスである。

[0110] ビニルピリジン、スチレンおよびブタジエンの２段重合からなる２重構造を有する共重合ゴムラテックスは、ビニルピリジン、スチレン、ブタジエンの共重合ゴムラテックスで、（ｉ）スチレン含有率が１０～６０質量％、ブタジエン含有率が６０質量％未満およびビニルピリジン含有率０．５～１５質量％で構成される単量体混合物を重合させた後、次いで、（ｉｉ）スチレン含有率１０～４０質量％、ブタジエン含有率４５～７５質量％およびビニ

ルピリジン含有率５～２０質量％で構成される単量体混合物を、（ｉ）における重合で用いたスチレン含有量よりも低いスチレン含有量で重合させて得ることができる。

[0111] ゴムラテックスとしては、スチレンリッチのコアを持つシェルコア型のビニルピリジン、スチレン、ブタジエンの共重合体ゴムラテックスを用いることが、さらに好ましい。スチレンリッチのコアを持つシェルコア型のゴムラテックスを用いることにより、架橋性が高く、反応が進みやすいイソシアネートを含んだＲＦＬ配合の接着劣化速度を抑え、ゴム中耐熱接着性を良好に確保することができる。

[0112] ブロックドイソシアネート化合物のブロック剤乖離温度は、１５０℃～２１０℃であることが好ましい。有機繊維コードの接着剤処理を行う場合、乾燥処理の工程は１５０℃以上で行われることが多い。そこで、接着剤液中のブロックドイソシアネート化合物のブロック剤乖離温度を１５０℃以上として、両者の温度を１５０℃以上とすることで、コード中心に接着剤組成物が残留することを抑制できる。その結果、接着剤組成物をタイヤコード外側に均一にコーティングすることが可能となり、ゴム中耐熱接着性をさらに向上させることができる。ブロックドイソシアネート化合物のブロック剤乖離温度が２１０℃を超える場合は、接着剤液表面が先に乾燥し、内部の接着剤組成物が遅れて乾燥するため、エッグプリスターと呼ばれる樹脂スケールが多く発生するおそれがある。したがって、ブロックドイソシアネート化合物のブロック剤の乖離温度は、好適には、２１０℃以下である。

[0113] ＲＦＬ接着剤液としては、特に制限はなく、公知のＲＦＬ接着剤液を用いることができる。例えば、レゾルシン／ホルムアルデヒド総量のモル比をＲ／Ｆ、レゾルシンおよびホルムアルデヒドの総質量とゴムラテックス固形分の総質量の比をＲＦ／Ｌ、としたとき、下記式（１）および（２）、

１／２．３≦Ｒ／Ｆ≦１／１．１　　（１）

１／１０≦ＲＦ／Ｌ≦１／４　　（２）

で表わされる関係を満足するＲＦＬ接着剤液を好適に用いることができる。

[0114] 本発明においては、エポキシ樹脂を含む水溶性接着剤や、ＲＦＬを含む水溶性接着剤を用いた接着剤処理は、常法に従い行うことができ、特に制限されるものではない。具体的には、少なくとも上記接着剤組成物をコードに含浸させる含浸工程と、得られたコードを乾燥させる乾燥工程と、を経ることにより、接着剤処理を行うことができる。例えば、図３に示すように、巻き出し装置２１から送り出したコード２２を接着剤組成物２３中に浸漬し、接着剤組成物２３をコード２２に含浸させ、次いで、コード２２を乾燥ゾーン２４に送って、コード２２を乾燥させ、次いで、乾燥したコード２２をヒートセットゾーン２５およびノルマライジングソーン２６に通して熱処理を施し、冷却した後に巻き取り装置２７で巻き取ることによって、接着剤処理が施されたコードを得ることができる。

[0115] なお、本発明に係るポリエステルコードは、上述したエポキシ樹脂を含む水溶性接着剤や、ＲＦＬを含む水溶性接着剤を用いた接着剤処理に先立ち、エポキシ化合物を用いた前処理がなされていることが好ましい。このエポキシを用いた前処理については特に制限はなく、既知の手法を用いることができ、例えば、水性分散物の状態でエポキシ樹脂を含有している前処理液にポリエステルコードをディップ処理すればよい。

[0116] コードに接着剤組成物を被覆する方法としては、特に制限されないが、接着剤組成物にコードを浸漬する手法の他、例えば、ハケ塗り、流延、噴霧、ロール塗布、ナイフ塗布等の手法を挙げることができる。特に、接着剤組成物にコードを浸漬する方法を用いる場合には、上記本発明の接着剤組成物を希釈してコードに含浸させた後、得られた有機繊維コードを乾燥させることが好ましい。これにより、１浴処理で、接着疲労性およびゴム中耐熱接着性を有するコードを得ることができる。

[0117] 接着剤組成物の被覆後のコードは、例えば、１５０～２１０℃の温度で乾燥させることができる。上述のとおり、本発明に用いる接着剤組成物中のブロックドイソシアネート化合物のブロック剤乖離温度は、１５０～２１０℃が好適である。よって、乾燥温度を１５０～２１０℃とすることにより、コ

ード中心に接着剤組成物が残留することを抑制して、接着剤組成物をコード外側に均一にコーティングすることができる。これにより、ゴム中耐熱接着性を良好に向上させることができる。

[0118] また、接着剤処理時において、含浸時のコード張力Ｔは０．３ｇ／ｄ以下、好ましくは０．２ｇ／ｄ以下、より好ましくは０．１ｇ／ｄ以下とすることができる。さらに、ヒートセットおよびノルマライジングからなる熱処理においては、共に処理温度を２１０～２５０℃、処理時間を３０～１２０秒、コード張力を０．０５～１．２０ｇ／ｄとすることができる。

[0119] 上述のようにして、上記コードに対しエポキシ樹脂を含む水溶性接着剤や、ＲＦＬを含む水溶性接着剤による接着剤処理を施して得られるポリエステルコードを、未加硫ゴムに埋設して加硫する等の方法により、コードとゴムとの間に強固な接着が得られる。

[0120] 本発明においては、ポリエステルコードの総繊度が２０００～４０００ｄｔｅｘであることが好ましい。総繊度が２０００ｄｔｅｘ未満であると、コード径が細くなり、コード強力とコード剛性が著しく小さくなるため、高速走行時のタイヤ迫り出し増加に伴う高速耐久性の悪化や耐摩耗性の悪化といった問題を生じる。一方、４０００ｄｔｅｘを超えると、ベルト補強層の厚みが過大になり、ゴム使用量も多くなるため、タイヤの重量増加し、転がり抵抗が悪化するといった問題を生じる。

[0121] さらに、本発明においては、ベルト補強層を構成するポリエステルコードの下撚り数が１０～４０回／１０ｃｍであることが好ましい。さらにまた、本発明においては、前記ポリエステルコードの上撚り数が１０～４０回／１０ｃｍであることが好ましい。下撚り数および上撚り数を上記範囲とすることにより、コード疲労性と耐カット性を両立しつつ、更に加硫時にスチールベルト層とベルト補強層を拡張させて製造するタイヤにおけるタイヤ不良を抑えることが可能となる。

[0122] さらにまた、本発明においては、ベルト補強層９の赤道を中心としてスチールベルト層の最大幅の７０％の領域である中央領域９Ａの単位幅あたりの

ポリエステルコードの打ち込み数Ｅｃ（本／５ｃｍ）が、スチールベルト補強層の中央領域９Ａよりも外側である両端部領域９Ｂの平均打ち込み数Ｅｓ（本／５ｃｍ）よりも小さいことが好ましい（図２（ａ）参照）。すなわち、両端部領域９Ｂの打ち込み数を中央領域９Ａの打ち込み数よりも大きくすることで、路面から伝導しベルト端部で発生する振動を抑制する効果が向上する。また、ランフラット走行時にベルトの中央領域９Ａがバックリングし、両端部領域９Ｂの接地負荷が増大するため、両端部領域９Ｂの剛性を中央領域９Ａよりも大きくしておくことでランフラット耐久性を良好に向上させることができる。このようにベルト補強層の中央領域と両端部領域の打ち込み関係を適正化することにより、さらにランフラット耐久性をより向上させることができる。

[0123] 上記効果を良好に得るためには、

Ｅｃ≧３５の場合、

４０≦Ｅｓ≦１５０

２．０≧Ｅｓ／Ｅｃ≧１．０

で表される関係を満足し、

Ｅｃ＜３５の場合、

４０≦Ｅｓ≦１５０

４．０≧Ｅｓ／Ｅｓ≧１．４

で表される関係を満足することが好ましい。

[0124] 本発明のタイヤにおいては、ベルト補強層は上記要件を満足するポリエステルコードをゴム引きしてなるコード／ゴム複合体を適用して、常法により製造することができる。上述のとおり、この場合、特に、ベルト補強層の配設幅よりも狭い幅寸法を有する１～２０本のポリエステルコードをゴム引きしたストリップを、所定の幅寸法になるまでタイヤの幅方向に複数回螺旋巻回することによりベルト補強層４を形成する手法を、好適に用いることができる。ストリップを連続して螺旋巻回することにより補強層を形成することで、タイヤ周方向にジョイント部が生じず、ベルト３の補強を均一に行うこ

とが可能となる。なお、両端部領域９Ｂの打ち込み数を中央領域９Ａの打ち込み数よりも大きくするには、１～２０本のポリエステルコードがゴム被覆されてなるストリップを、隙間をあけて螺旋巻きすることにより形成すればよい。すなわち、上記ストリップを両端部領域９Ｂで密に中央領域９Ａを疎とすればよい。

[0125] 本発明の空気入りラジアルタイヤにおいては、ベルト補強層９をから取り出したポリエステルコードが下記式（１）、（２）、

$$\alpha 1 = N1 \times (0.125 \times D1 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$\alpha 2 = N2 \times (0.125 \times D2 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3} \quad (2)$$

（Ｎ１は下撚り数（回／１０ｃｍ）、Ｄ１は下撚り糸一本の繊度（ｄｔｅｘ）、Ｎ２は上撚り数（回／１０ｃｍ）、Ｄ２はコードの総繊度（ｄｔｅｘ）、ρは前記ポリエステルコードの密度（ｇ／ｃｍ^3））で表される下撚り係数α１が０．１～０．４、上撚り係数α２が０．１～０．４５であって、初期引張抵抗度が７～２０ＧＰａであり、接着剤処理後の残存接着評価法における接着レベルが５Ｎ／本以上であること以外は、特に制限されるものではない。例えば、図示はしないが、タイヤの最内層には通常インナーライナーが配置され、トレッド表面には、適宜トレッドパターンが形成される。また、本発明の空気入りタイヤにおいて、タイヤ内に充填する気体としては、通常のあるいは酸素分圧を変えた空気、または、窒素等の不活性ガスを用いることができる。

実施例

[0126] 以下、本発明を、実施例を用いてより詳細に説明する。

＜接着剤組成物（１）の調製＞

接着剤組成物（１）には、以下の成分を使用した。熱可塑性重合体（Ａ）としては以下のものを用いた。

（Ａ－１）エポクロスＫ１０１０Ｅ，（株）日本触媒製，　固形分濃度４０％，（２－オキサゾリン基を含有するアクリル・スチレン系共重合体エマルジョン），ポリマーＴｇ：－５０℃、　オキサゾリン基量：　０．９　（

ｍｍｏｌ／ｇ，ｓｏｌｉｄ）の品

（Ａ－２）エポクロスＫ１０３０Ｅ，（株）日本触媒製，固形分濃度４０％，（２－オキサゾリン基を含有するアクリル・スチレン系共重合体エマルジョン），ポリマーＴｇ：５０℃，オキサゾリン基量：０．９（ｍｍｏｌ／ｇ，ｓｏｌｉｄ）の品

（Ａ－３）下記合成例により得られた重合体，（ヒドラジノ基を含有するウレタン系共重合体エマルジョン）

[0127] ＜合成例＞（Ａ－３）の調整法

特開平１０－１３９８３９公報に記載された合成例１の記載に従い、ヒドラジノ基含有水性ウレタン樹脂を製造した。すなわち、還流冷却器、温度計およびスターラーを取り付けた四つ口フラスコに、ポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製，分子量２，０００）８０質量部、イソホロンジイソシアネート９９．９質量部、ジメチロールプロピオン酸３０質量部、ポリエステルポリオール（ユニチカ（株）製，エリーテル３３２０，分子量２，０００）１００質量部、プロピレングリコールジクリシジルエーテルーアクリル酸付加物（共栄社化学（株）製）２８．１質量部、Ｎ－メチルピロリドン３０質量部、および、酢酸エチル１５０質量部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、９０℃まで昇温し、この温度で１時間ウレタン化反応を行った。その後、４０℃まで冷却し、ＮＣＯ末端のプレポリマーを得た。次いで、このプレポリマーにトリエチルアミン２０質量部を加えて、中和した後、イオン交換水６００質量部を添加した。次いで、反応系に１２．０質量部のアジピン酸ジヒドラジドを添加し、５０℃にて１時間攪拌を続けた後、酢酸エチルを減圧留去し、その後、固形分濃度３０％になるように水希釈を行い、ヒドラジン末端のウレタン系共重合体エマルジョンを得た。ＧＰＣにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量Ｍｗ＝３５，０００であった。

[0128] 水溶性高分子（Ｂ）としては以下のものを用いた。

（Ｂ－１）イソバン１０，（株）クラレ，固形分濃度１００％，（イソブチレンと無水マレイン酸との共重合物），分子量：１６０，０００～１７０

，０００

（Ｂ－２）イソバン０４，（株）クラレ，固形分濃度１００％，（イソブチレンと無水マレイン酸との共重合物），分子量：　５５，０００～６５，０００

（Ｂ－３）イソバン１１０，（株）クラレ，固形分濃度１００％，（イソブチレンと無水マレイン酸との共重合物の、無水マレイン酸単位をアンモニアと反応させて、マレイン酸のモノアミド単位とした後、加熱により閉環させてマレイミド単位とした誘導体），分子量：　１９０，０００～２００，０００

[0129] 化合物（Ｃ）としては以下のものを用いた。

（Ｃ－１）ＤＥＬＩＯＮ　ＰＡＳ－０３７，竹本油脂（株）製，（ジフェニルメタンビス（４，４’－カルバモイルーεーカプロラクタム）：ジフェニルメタンジイソシアネートの分子構造とブロック化剤を含む），固形分濃度２７．５％

（Ｃ－２）　Ｐｅｎａｃｏｌｉｔｅ　Ｒ－５０，Ｉｎｄｓｐｅｃ　Ｃｈｅｍ．Ｃｏ．製，（ノボラック化反応によるレゾルシンとホルムアルデヒド縮合物），固形分濃度　５０％

（Ｃ－３）エラストロンＢＮ７７，第一工業製薬（株）製，（メチレンジフェニルの分子構造を含む熱反応型水性ウレタン樹脂），固形分濃度３１％

[0130] 脂肪族エポキシド化合物（Ｄ）としては以下のものを用いた。

（Ｄ－１）　デナコールＥＸ６１４Ｂ　，ナガセ化成工業（株）製，（ソルビトールポリグリシジルエーテル）

[0131]

[表1]

	接着剤組成物					
	(1)-1		(1)-2		(1)-3	
	成分	配合量(質量%)	成分	配合量(質量%)	成分	配合量(質量%)
熱可塑性樹脂(A)	A－1	5	A－2	30	A－3	30
水溶性高分子(B)	B－1	15	B－2	20	B－3	20
化合物(C)	C－1	20	C－2	40	C－3	40
脂肪族ｴﾎﾟｷｼﾄﾞ化合物(D)	D	60	D	10	D	10

[0132] ＜接着剤組成物（２）の調整＞

下記表２中に示す配合で接着剤組成物を調製し、この接着剤を希釈して、下記比率で２０質量％の接着剤水溶液となるように調整した。なお、ブロックドイソシアネート化合物は、ＲＦＬ接着剤液を配合し、２０℃で２４時間熟成させた後、使用直前に添加した。使用したブロックドイソシアネート化合物は、第一工業製薬（株）製：エラストロンＢＮ６９（ブロック剤乖離温度１２０℃）およびＢＮ２７（ブロック剤乖離温度１８０℃）である。ラテックスは乳化重合により試作した。

[0133]

[表2]

			接着剤液			
			(2)-1	(2)-2	(2)-3	(2)-4
接着剤液配合質量比	レゾルシン		8	16	16	8
	ホルムアルデヒド		4	8	8	4
	ラテックス		100	100	100	100
	触媒	水酸化ナトリウム	0	0	0	0
		アンモニア	4	2	2	4
	ブロックドイソシアネート化合物		80	30	50	6
触媒/レゾルシン(モル比)			3.2	0.8	0.8	3.2
接着剤中イソシアネート化合物比(質量%)			41	19	28	5
ゴムラテックス組成(質量%)	コア比率		70	70	0	0
	コアビニルピリジン		10	10	0	0
	コアスチレン		55	55	0	0
	コアブタジエン		35	35	0	0
	シェル比率		30	30	100	100
	シェルビニルピリジン		15	15	15	15
	シェルスチレン		15	15	15	15
	シェルブタジエン		70	70	70	70
イソシアネート化合物	ブロック剤乖離温度(℃)		180	180	180	180
乾燥温度(℃)			180	180	180	180

[0134] ＜接着剤組成物（３）の調整＞

エポクロスＫ１０１０Ｅ，（株）日本触媒製，　固形分濃度４０％，（２－オキサゾリン基を含有するアクリル・スチレン系共重合体エマルジョン），ポリマーＴｇ：－５０℃、　オキサゾリン基量：０．９（ｍｍｏｌ／ｇ，ｓｏｌｉｄ）の品を固形分濃度が５％になるように調整したものを用いる。

[0135] ＜ポリエステル繊維の製造＞

固有粘度１．０３の高カルボキシ基末端を有するポリエチレンテレフタレートチップを用い、溶融紡糸法により高速紡糸、多段延伸を行って、表面にエポキシ処理を施すことにより、下記のようなポリエステル繊維を準備した。なお、エポキシ処理に用いた油剤は、繊維１００質量部に対して０．２質量部付着しており、エポキシ化合物成分であるポリグリセロールポリグリシジルエーテルの繊維表面付着量は０．１２質量％であった。

[0136] このポリエステル繊維は、固有粘度が０．９１、繊度が１１３０ｄｔｅｘ、３８４フィラメント、強度が６．９ｃＮ／ｄｔｅｘ、伸度が１２％、乾熱収縮率が１０．５％の力学特性を有し、末端カルボキシ基量が２２当量／ｔｏｎであり、Ｘ線小角回折による長周期が１０ｎｍ、繊維表面の末端カルボキシ基量が７当量／ｔｏｎ、繊維横軸方向の結晶サイズが４５ｎｍ^2、末端メチル基量が０当量／ｔｏｎ、酸化チタン含有量が０．０５質量％、表面エポキシ基量（エポキシ指数）が０．１×１０$^{-3}$当量／ｋｇであった。

[0137] ここで、上記ポリエステル繊維の固有粘度、強度および伸度、乾熱収縮率、末端カルボキシ基量、Ｘ線小角回折による長周期および繊維横軸方向の結晶サイズ、繊維表面の末端カルボキシ基量、末端メチル基量、酸化チタン含有量、表面エポキシ基量は、それぞれ、下記に従い測定した。以下において同様である。

[0138] ＜固有粘度＞

ポリエステルチップ、ポリエステル繊維を、１００℃、６０分間でオルトクロロフェノールに溶解した希薄溶液を、３５℃でウベローデ粘度計を用いて測定した値から求めた。

[0139] ＜末端カルボキシ基量＞

粉砕機を用いて粉末状にしたポリエステルサンプル４０．００ｇおよびベンジルアルコール１００ｍｌをフラスコに加え、窒素気流下で２１５±１℃の条件下、４分間にてポリエステルサンプルをベンジルアルコールに溶解させた。溶解後、室温までサンプル溶液を冷却させた後、フェノールレッドのベンジルアルコール０．１質量％溶液を適量添加し、Ｎ規定の水酸化ナトリ

ウムのベンジルアルコール溶液によって、速やかに滴定し、変色が起こるまでの滴下量をＡｍｌとした。ブランクとして、１００ｍｌのベンジルアルコールにフェノールレッドのベンジルアルコール０．１質量％溶液を同量添加し、Ｎ規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液によって、速やかに滴定し、変色が起こるまでの滴下量をＢｍｌとした。それらの値から、下記式によってポリエステルサンプル中の末端ＣＯＯＨ基含有量を計算した。

末端ＣＯＯＨ基含有量（ｅｑ／10^0ｇ）＝（Ａ－Ｂ）×10^3×Ｎ×10^6／４０

なお、ここで使用したベンジルアルコールは、試薬特級グレードのものを蒸留し、遮光瓶内で保管したものである。Ｎ規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液としては、定法により事前に濃度既知の硫酸溶液によって滴定し、規定度Ｎを正確に求めたものを使用した。

[0140] ＜末端メチル基量＞

ポリエステルを加水分解して酸成分、グリコール成分にした後、ガスクロマトグラフィーにてメチルエステル成分を定量し、この値から算出した。

[0141] ＜酸化チタン含有量＞

各元素の含有量は、蛍光Ｘ線装置（（株）リガク製，３２７０Ｅ型）を用いて測定し、定量分析を行った。この蛍光Ｘ線分析の際には、圧縮プレス機にて、ポリエステル繊維樹脂ポリマーサンプルを２分間２６０℃にて加熱しながら、７ＭＰａの加圧条件下で平坦面を有する試験成形体を作製し、測定を実施した。

[0142] ＜Ｘ線回折＞

ポリエステル組成物・繊維のＸ線回折については、Ｘ線回折装置（（株）リガク製，ＲＩＮＴ－ＴＴＲ３，Ｃｕ－Ｋα線，管電圧５０ｋＶ，電流３００ｍＡ，平行ビーム法）を用いて行った。長周期間隔はＸ線小角散乱測定装置を用いて、従来公知の方法、すなわち、波長１．５４ÅのＣｕ－Ｋα線を線源とし、繊維軸に直角に照射して得られる子午線干渉の回折線より、ブラッグの式を用いて算出した。結晶サイズはＸ線広角回折から赤道線走査の（

０１０）（１００）強度分布曲線の半価幅より、シエラーの式を用いて求めた。

[0143] ＜繊維表面の末端カルボキシ基量＞

ＪＩＳ　Ｋ００７０－３．１項　中和滴定法に準じて、繊維表面のカルボキシ基量（酸価）を求めた。すなわち、繊維試料約５ｇにジエチルエーテル／エタノール＝１／１溶液５０ｍｌを加え、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を数滴添加し、室温で１５分間超音波振とうした。この溶液に、０．１ｍｌ水酸化カリウムエタノール溶液（ファクター値ｆ＝１．０３０）で滴定し、指示薬のうすい紅色が３０秒間続いたときを終点として指示薬滴下量を測定し、以下の式から酸価を算出した。

酸価Ａ（ｅｑ／ｔｏｎ）＝（Ｂ×１．０３０×１００）／Ｓ

（ここで、Ｂは０．１ｍｌ水酸化カリウムエタノール溶液滴定量（ｍｌ）、Ｓは試料量（ｇ）を表す）

[0144] ＜繊維の強度および伸度＞

引張荷重測定器（（株）島津製作所製オートグラフ）を用いて、ＪＩＳＬ－１０１３に従って測定した。

[0145] ＜乾熱収縮率＞

ＪＩＳ－Ｌ１０１３に従い、２０℃、６５％ＲＨの温湿度管理された部屋で、２４時間放置後、無荷重状態で、乾燥機内で１８０℃×３０分間熱処理し、熱処理前後の試長差より算出した。

[0146] ＜エポキシ指数（ＥＩ）＞

加温処理後のポリエステル繊維について、ＪＩＳ　Ｋ－７２３６に従ってエポキシ指数（ＥＩ：繊維１ｋｇあたりのエポキシ当量数）を測定した。

[0147] ＜タイヤの製造＞

下記表３～７に示す材質、コードサイズの汎用のタイヤコードに対して同表に示す接着剤（１）～（３）を用いて接着剤処理を施し、得られたコード１０本をゴム被覆してストリップを作製した。なお、得られた接着剤組成物（１）－１を用いて接着剤処理を施したコードは、さらに、ＲＦＬ系接着剤

組成物で接着剤処理を施した。得られたストリップをコードがタイヤ周方向に対し０°～５°になるよう、螺旋状に巻き付けることにより、表３～５に示すベルト補強層構造を有するサイド補強タイプの空気入りラジアルタイヤをタイヤサイズ２２５／４５Ｒ１７にて作製した。ラジアルカーカスは１枚とし、レーヨン繊維コードを用いた。また、スチールベルト層はいずれも同じものとし、そのスチールコードの打ち込み角度はタイヤ周方向に対して３０°および３０°とした。なお、初期引張抵抗度および残存接着評価による接着レベルは、接着剤種、コード材質、コード材サイズ、撚り係数を変更することにより、調整した。

[0148] 得られた各タイヤにつき、下記手順で高速耐久性、ランフラット耐久性および車内ノイズの評価を行った。表３～７中の初期引張抵抗度は、初期引張抵抗度とは、ＪＩＳ Ｌ １０１７に規定されている試験方法により算出された値であり、残存接着評価法における接着レベルとは、図４に示すように、コード層が互いに平行になるように、有機繊維コード１０１をゴムマトリックス中に埋設して、幅Ｗ：５０ｍｍ、長さＬ：５００ｍｍおよび高さＨ：５．５ｍｍ、コードの打込み数：５０本／５０ｍｍし、コード間距離h_1：２．５ｍｍ、コード中心から表面までの距離h_2：１．５ｍｍとしたゴム試験片１００を作製した後、図５に示すように、ゴム試験片１００をプーリー１０２に掛け、コード軸方向に５０ｋｇ／ｉｎｃｈの荷重を掛け、１００ｒｐｍにて３０万回にわたって循環的に張力および圧縮力を負荷をかけ、引張側コードの引き起こし接着力（Ｎ／本）を測定して、残存接着評価法による接着レベルを算出した。接着試験時の引張り速度は３００ｍｍ／分とする。

[0149] ＜高速耐久性＞

各供試タイヤを規定リムに組み付け、規定内圧を充填したのち、規定荷重にて高速耐久ドラム試験を実施した。試験は１２０ｋｍ／ｈから開始し、２０分ごとに１０ｋｍ／ｈずつ速度を段階的に上げて走行させ、故障が発生する速度を測定した。評価は、比較例１を１００とした指数にておこなった。この値が大きいほど高速耐久性能が優れていることを示す。結果を表３～７

に併記する。

[0150] ＜ランフラット耐久性＞

各供試タイヤを規定リムに組み付け、規定内圧を充填したのち、バルブコアを抜いて内圧を０ｋＰａとし、規定荷重を加え、ドラムを用いて走行速度８０ｋｍ／ｈで故障まで何分走行するかを測定し、この測定値によって評価した。評価は、比較例１の故障発生時間を１００として、それぞれの故障発生時間を指数表示することにより評価をおこなった。この値が大きいほど、ランフラット耐久性が優れていることを示す。結果を表３～７に併記する。

[0151] ＜車内ノイズ＞

各供試タイヤ規定リムに組み付けた後、実車に装着して評価ドライバーが官能試験を実施することにより車内ノイズについて評価した。比較例１のタイヤの車内音より明らかに改善されている場合を○、同程度である場合を△、悪化している場合を×とした。結果を表３～７に併記する。

[0152]

[表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ﾍﾞﾙﾄ補強層構造※1	a	a	a	a	a
接着剤種	(1)-1	(1)-1	(1)-1	(1)-1	(2)-1
ﾍﾞﾙﾄ補強層ｺｰﾄﾞ材質	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用汎用PET	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用汎用PET	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用汎用PET	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用汎用PET	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用汎用PET
ｺｰﾄﾞｻｲｽﾞ	1100dtex/2	1670dtex/2	1100dtex/2	1100dtex/2	1100dtex/2
初期引張抵抗度(GPa)	10	8	10	10	10
残存接着ﾚﾍﾞﾙ(N/本)※2	10	9	10	10	18
上撚り係数N1	0.30	0.38	0.30	0.30	0.30
上撚り数(回/10cm)	22	22	22	22	22
下撚り係数N2	0.22	0.27	0.22	0.22	0.22
下撚り数(回/10cm)	22	22	22	22	22
Ec(本/5cm)	50	50	40	25	50
Es(本/5cm)	50	50	50	60	50
Es/Ec	1.0	1.0	1.25	2.4	1.0
高速耐久性(指数)	120	115	125	115	140
ﾗﾝﾌﾗｯﾄ耐久性(指数)	110	110	115	120	135
車内ﾉｲｽﾞ	○	○	○	○	○

※１：ａは図２（ａ）タイプのベルト補強層構造であり、ｂは図２（ｂ）タイプのベルト補強層構造を示す。

※２：残存接着評価法における接着レベル

[0153]

[表4]

	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
ﾍﾞﾙﾄ補強層構造※1	b	a	a	a	b
接着剤種	(1)-1	(2)-1	汎用RFL接着剤	汎用RFL接着剤	汎用RFL接着剤
ﾍﾞﾙﾄ補強層ｺｰﾄﾞ材質	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用汎用PET	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用汎用PEN	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用汎用6,6-ﾅｲﾛﾝ	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用汎用PET	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用汎用6,6-ﾅｲﾛﾝ
ｺｰﾄﾞｻｲｽﾞ	1100dtex/2	1100dtex/2	1400dtex/2	1100dtex/2	1400dtex/2
初期引張抵抗度(GPa)	10	18	4	10	4
残存接着ﾚﾍﾞﾙ(N/本)※2	10	7	15	3	15
上撚り係数N1	0.30	0.30	0.48	0.30	0.48
上撚り数(回/10cm)	22	22	34	22	34
下撚り係数N2	0.22	0.22	0.34	0.22	0.34
下撚り数(回/10cm)	22	22	34	22	34
Ec(本/5cm)	0	50	50	50	0
Es(本/5cm)	50	50	50	50	50
Es/Ec	—	1.0	1.0	1.0	—
高速耐久性(指数)	105	135	100	70	80
ﾗﾝﾌﾗｯﾄ耐久性(指数)	105	118	100	40	60
車内ﾉｲｽﾞ	△	○	基準	○	×

※１：ａは図２（ａ）タイプのベルト補強層構造であり、ｂは図２（ｂ）タイプのベルト補強層構造を意味する。

※２：残存接着評価法における接着レベル

[0154]

[表5]

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ﾍﾞﾙﾄ補強層構造※1	a	a	a	a	a
接着剤種	(3)+(1)-2	(3)+(1)-3	(3)+(2)-2	(3)+(2)-3	(3)+(2)-4
ﾍﾞﾙﾄ補強層ｺｰﾄﾞ材質	前処理PET※3	前処理PET※3	前処理PET※3	前処理PET※3	前処理PET※3
ｺｰﾄﾞｻｲｽﾞ	1100dtex/2	1100dtex/2	1100dtex/2	1100dtex/2	1100dtex/2
初期引張抵抗度(GPa)	10	10	10	10	10
残存接着ﾚﾍﾞﾙ(N/本)※2	18	16	20	16	16
上撚り係数N1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
上撚り数(回/10cm)	22	22	22	22	22
下撚り係数N2	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
下撚り数(回/10cm)	22	22	22	22	22
Ec(本/5cm)	50	50	50	50	50
Es(本/5cm)	50	50	50	50	50
Es/Ec	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
高速耐久性(指数)	140	133	140	135	133
ﾗﾝﾌﾗｯﾄ耐久性(指数)	140	135	145	135	130
車内ﾉｲｽﾞ	○	○	○	○	○

※１：ａは図２（ａ）タイプのベルト補強層構造であり、ｂは図２（ｂ）タイプのベルト補強層構造を意味する。

※２：残存接着評価法における接着レベル

※３：実施例にて作製したＰＥＴ

[0155]

[表6]

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
ベルト補強層構造※1	a	a	a	a
接着剤種	(1)-1	(1)-1	(1)-1	(1)-1
ベルト補強層コード材質	タイヤコード用 汎用 PET	タイヤコード用 汎用 PET	タイヤコード用 汎用 PET	タイヤコード用 汎用 PET
コードサイズ	1100dtex/2	1100dtex/2	1100dtex/2	1100dtex/2
初期引張抵抗度(GPa)	14	6	6	6
残存接着レベル(N/本)※2	3	12	6	7
上撚り係数	0.11	0.48	0.48	0.07
上撚り数(回/10cm)	8	34	34	5
下撚り係数N2	0.08	0.48	0.08	0.48
下撚り数(回/10cm)	8	48	8	48
Ec(本/5cm)	25	25	25	25
Es(本/5cm)	60	60	60	60
Es/Ec	2.4	2.4	2.4	2.4
高速耐久性(指数)	100	90	90	90
ランフラット耐久性(指数)	55	115	105	110
車内ノイズ	○	×	×	×

※１：ａは図２（ａ）タイプのベルト補強層構造であり、ｂは図２（ｂ）タイプのベルト補強層構造を意味する。

※２：残存接着評価法における接着レベル

[0156]

[表7]

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
ﾍﾞﾙﾄ補強層構造※1	a	a	a	a
接着剤種	(1)-1	(1)-1	(1)-1	(1)-1
ﾍﾞﾙﾄ補強層ｺｰﾄﾞ材質	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用 汎用 PET	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用 汎用 PET	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用 汎用 PET	ﾀｲﾔｺｰﾄﾞ用 汎用 PET
ｺｰﾄﾞｻｲｽﾞ	1100dtex/2	1100dtex/2	1100dtex/2	1100dtex/2
初期引張抵抗度(GPa)	13	7	8	8
残存接着ﾚﾍﾞﾙ(N/本)※2	5	12	10	11
上撚り係数	0.15	0.38	0.38	0.15
上撚り数(回/10cm)	11	27	27	11
下撚り係数N2	0.11	0.38	0.11	0.38
下撚り数(回/10cm)	11	38	11	38
Ec(本/5cm)	25	25	25	25
Es(本/5cm)	60	60	60	60
Es/Ec	2.4	2.4	2.4	2.4
高速耐久性(指数)	115	100	105	110
ﾗﾝﾌﾗｯﾄ耐久性(指数)	100	115	115	120
車内ﾉｲｽﾞ	○	△	△	△

※１：ａは図２（ａ）タイプのベルト補強層構造であり、ｂは図２（ｂ）タイプのベルト補強層構造を意味する。

※２：残存接着評価法における接着レベル

[0157] 表３～７より本発明の空気入りラジアルタイヤは、タイヤ転動時における振動と、高速走行時におけるタイヤ迫り出しと、を抑制しつつ、ランフラット耐久性が向上していることがわかる。

符号の説明

[0158] １　ビード部

２　サイドウォール部

３　トレッド部

４　カーカス

５　サイド補強ゴム

６　ビードコア

７　ビードフィラー

８　スチールベルト層

９　ベルト補強層

１０　空気入りラジアルタイヤ

２１　巻き出し装置

２２　コード

２３　接着剤液

２４　乾燥ゾーン

２５　ヒートセットゾーン

２６　ノルマライジングゾーン

２７　巻き取り装置

１００　ゴム試験片

１０１　有機繊維コード

１０２　プーリー

請求の範囲

[請求項1] サイドウォール部におけるカーカスの内側に配置された断面三日月状のサイド補強ゴム層と、少なくとも１本のポリエステルコードがゴムで被覆された狭幅のストリップをタイヤ周方向に対し０°～５°になるよう螺旋状に巻きつけることにより形成されたベルト補強層と、を備えた空気入りラジアルタイヤにおいて、

該空気入りラジアルタイヤから取り出した前記ポリエステルコードが下記式（１）、（２）、

$\alpha 1 = N1 \times (0.125 \times D1 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3}$ （１）

$\alpha 2 = N2 \times (0.125 \times D2 / \rho)^{0.5} \times 10^{-3}$ （２）

（Ｎ１は下撚り数（回／１０ｃｍ）、Ｄ１は下撚り糸一本の繊度（dtex）、Ｎ２は上撚り数（回／１０ｃｍ）、Ｄ２はコードの総繊度（dtex）、ρは前記ポリエステルコードの密度（ｇ／ｃｍ^3））で表される下撚り係数α１が０．１～０．４、上撚り係数α２が０．１～０．４５であって、

初期引張抵抗度が７～２０ＧＰａ、かつ、前記ポリエステルコードの接着剤処理後の残存接着評価法における接着レベルが５Ｎ／本以上であることを特徴とする空気入りラジアルタイヤ。

[請求項2] 前記ポリエステルコードの総繊度が２０００～４０００ｄｔｅｘである請求項１記載の空気入りラジアルタイヤ。

[請求項3] 前記ポリエステルコードの下撚り数が１０～４０回／１０ｃｍである請求項１記載の空気入りラジアルタイヤ。

[請求項4] 前記ポリエステルコードの上撚り数が１０～４０回／１０ｃｍである請求項１記載の空気入りラジアルタイヤ。

[請求項5] 前記ベルト補強層の赤道を中心とする前記スチールベルト層の最大幅の７０％の領域である中央領域における単位幅あたりの前記ポリエステルコードの打ち込み数Ｅｃ（本／５ｃｍ）が、前記スチールベルト補強層の中央領域よりもタイヤ幅方向外側である両端部領域の平均

打ち込み数Ｅｓ（本／５ｃｍ）よりも小さい請求項１記載の空気入りラジアルタイヤ。

[請求項6] 前記Ｅｃおよび前記Ｅｓが下記式、

Ｅｃ≧３５

４０≦Ｅｓ≦１５０

２．０≧Ｅｓ／Ｅｃ≧１．０

で表される関係を満足する請求項１記載の空気入りラジアルタイヤ。

[請求項7] 前記Ｅｃおよび前記Ｅｓが下記式、

Ｅｃ＜３５

４０≦Ｅｓ≦１５０

４．０≧Ｅｓ／Ｅｃ≧１．４

で表される関係を満足する請求項１記載の空気入りラジアルタイヤ。

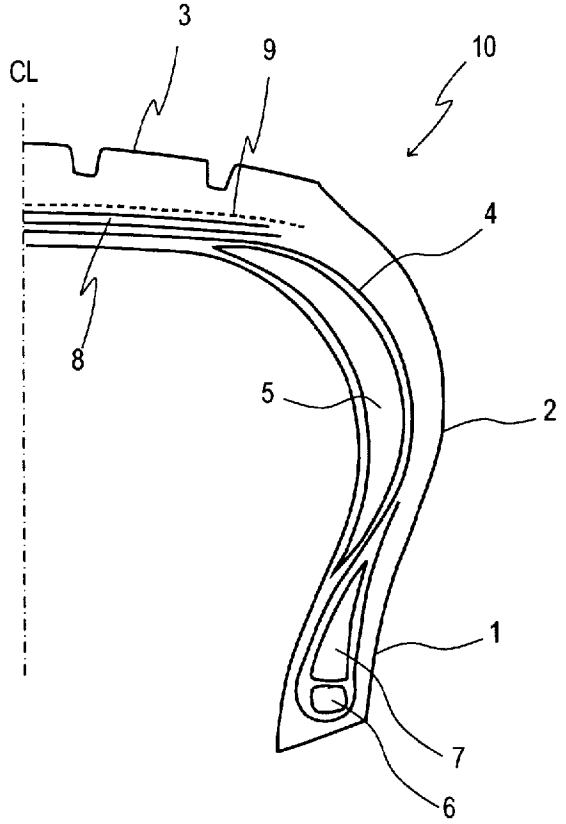
[請求項8] 前記接着剤処理が、（Ａ）２－オキサゾリン基若しくは（ブロックド）イソシアネート基を含有するエチレン性付加重合体、または、ヒドラジノ基を含有するウレタン系高分子重合体からなる熱可塑性高分子重合体と、（Ｂ）無水マレイン酸単位およびイソブチレン単位を含んでなる共重合体またはその誘導体からなる水溶性高分子と、（Ｃ）ジフェニルメタンジイソシアネートとイソシアネート基に対する熱解離性ブロック化剤との反応生成物、ノボラック化反応により得られるレゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合物、クロロフェノールとレゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合物、エポキシクレゾールノボラック樹脂からなる化合物、または、芳香族類をメチレン結合した構造を有する有機ポリイソシアネート類、複数の活性水素を有する化合物およびイソシアネート基に対する熱解離性ブロック化剤を反応させて得られる水性ウレタン化合物と、（Ｄ）脂肪族エポキシド化合物と、を含む接着剤組成物を用いてなされた請求項１記載の空気入りラジアルタイヤ。

[請求項9] 前記接着剤処理が、レゾルシンと、ホルムアルデヒドと、ゴムラテ

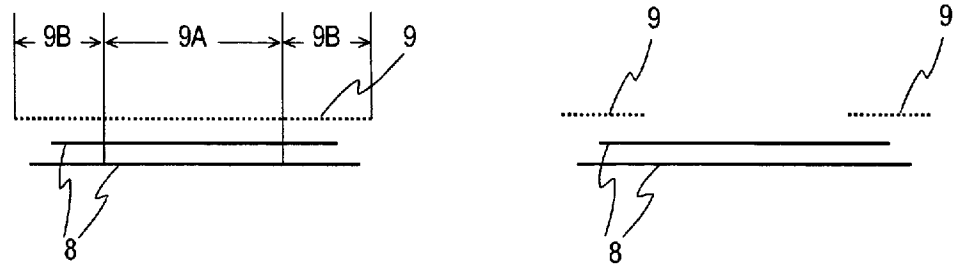
ックスと、乳化重合されたブロックドイソシアネート化合物と、アンモニアと、を含み、該乳化重合されたブロックドイソシアネート化合物の含有量が１５～４５質量％である接着剤組成物を用いてなされた請求項１記載の空気入りラジアルタイヤ。

［請求項10］ 前記ポリエステルコードが、前記接着剤処理の前にエポキシ化合物を用いた前処理がなされている請求項１記載の空気入りラジアルタイヤ。

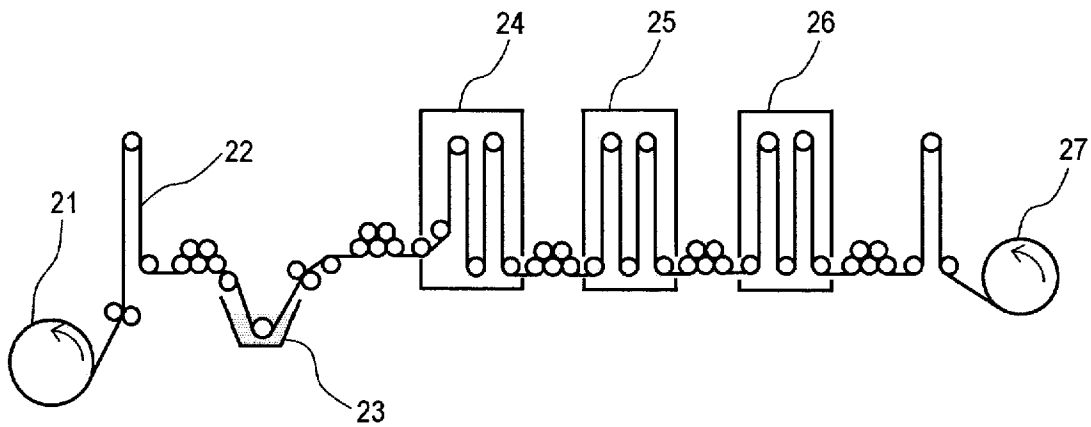
[図1]



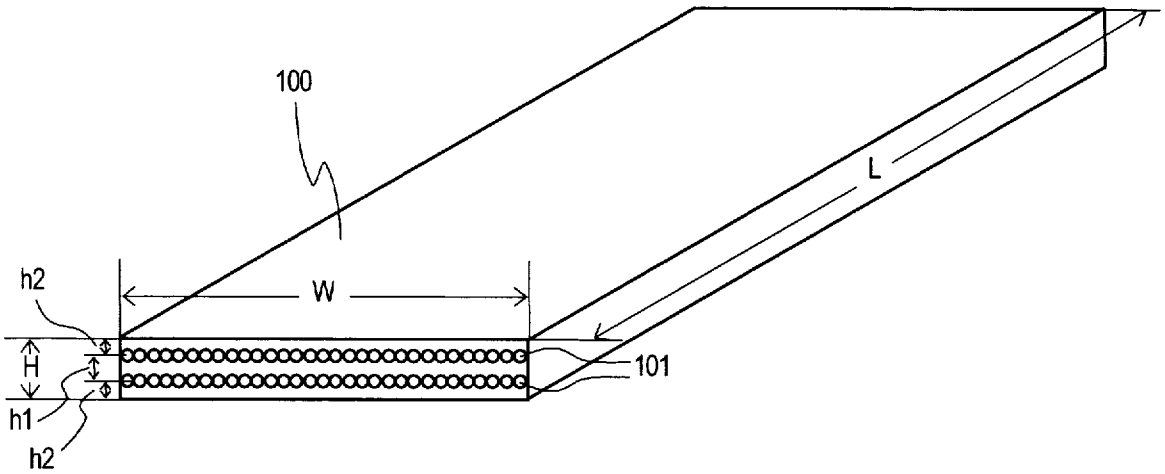
[図2]



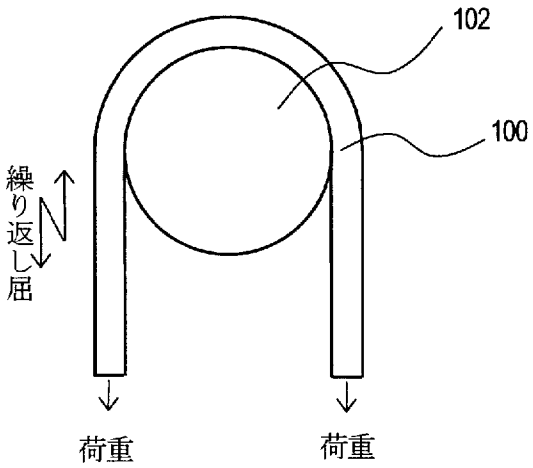
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/052773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B60C9/00(2006.01)i, *B60C9/20*(2006.01)i, *B60C9/22*(2006.01)i, *B60C17/00*(2006.01)i, *D02G3/48*(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)
B60C9/00, B60C9/20, B60C9/22, B60C17/00, D02G3/48

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2010-137601 A (Bridgestone Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2004-224074 A (Bridgestone Corp.), 12 August 2004 (12.08.2004), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 11-208212 A (Bridgestone Corp.), 03 August 1999 (03.08.1999), 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
10 April, 2013 (10.04.13)	23 April, 2013 (23.04.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/052773

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 2009-102019 A (Bridgestone Corp.), 14 May 2009 (14.05.2009), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2009-137449 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2010-179684 A (Bridgestone Corp.), 19 August 2010 (19.08.2010), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 5-78915 A (Toyobo Co., Ltd.), 30 March 1993 (30.03.1993), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2006-503987 A (Honeywell International Inc.), 02 February 2006 (02.02.2006), entire text & US 2003/0060540 A1 & US 2005/0249949 A1 & EP 1645667 A1 & WO 2002/095102 A1	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５２７７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B60C9/00(2006.01)i, B60C9/20(2006.01)i, B60C9/22(2006.01)i, B60C17/00(2006.01)i, D02G3/48(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.　B60C9/00, B60C9/20, B60C9/22, B60C17/00, D02G3/48

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 2010-137601 A（株式会社ブリヂストン）2010.06.24, 文書全体（ファミリーなし）	１－１０
A	JP 2004-224074 A（株式会社ブリヂストン）2004.08.12, 文書全体（ファミリーなし）	１－１０
A	JP 11-208212 A（株式会社ブリヂストン）1999.08.03, 文書全体（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	国際調査報告の発送日
１０．０４．２０１３	２３．０４．２０１３

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）　３Ｗ　４４１７
鎌田　哲生
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３６８

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 2009-102019 A（株式会社ブリヂストン）2009.05.14，文書全体 （ファミリーなし）	１－１０
Ａ	JP 2009-137449 A（住友ゴム工業株式会社）2009.06.25，文書全体 （ファミリーなし）	１－１０
Ａ	JP 2010-179684 A（株式会社ブリヂストン）2010.08.19，文書全体 （ファミリーなし）	１－１０
Ａ	JP 5-78915 A（東洋紡績株式会社）1993.03.30，文書全体 （ファミリーなし）	１－１０
Ａ	JP 2006-503987 A （ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド） 2006.02.02，文書全体 & US 2003/0060540 A1 & US 2005/0249949 A1 & EP 1645667 A1 & WO 2002/095102 A1	１－１０