



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107081992 B

(45)授权公告日 2019.05.31

(21)申请号 201610835158.X

(22)申请日 2012.07.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107081992 A

(43)申请公布日 2017.08.22

(30)优先权数据

2011-203217 2011.09.16 JP

2011-210970 2011.09.27 JP

2011-226749 2011.10.14 JP

2011-231675 2011.10.21 JP

(62)分案原申请数据

201280045035.6 2012.07.09

(73)专利权人 住友橡胶工业株式会社

地址 日本国兵库县神户市中央区胁浜町3
丁目6番9号

(72)发明人 井本洋二 杉本睦树

(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

代理人 汤国华

(51)Int.Cl.

B60C 1/00(2006.01)

B60C 5/14(2006.01)

B29C 48/395(2019.01)

B29C 48/08(2019.01)

C08L 7/00(2006.01)

C08L 9/00(2006.01)

C08L 23/22(2006.01)

C08L 53/00(2006.01)

C08K 3/06(2006.01)

B29D 30/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 102009511 A,2011.04.13,

US 6576077 B1,2003.06.10,

JP 2008127443 A,2008.06.05,

JP 2011074309 A,2011.04.14,

US 2011060082 A1,2011.03.10,

审查员 张丽霞

权利要求书1页 说明书56页 附图6页

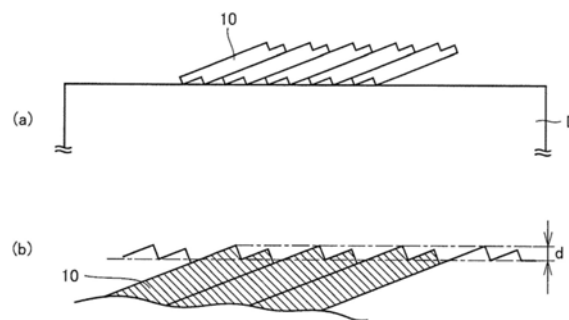
(54)发明名称

胶条的制造方法以及充气轮胎的制造方法

(57)摘要

本发明的课题为通过在缎带状的胶条中形成耳部,而使内衬层的厚度均一。本发明中的内衬层用胶条为热塑性弹性体组合物胶条,用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、形状与完成截面形状相近的轮胎用内衬层;该胶条由下述第1层和下述第2层的积层体构成,第1层由(A)相对于苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物100质量份,还含有有机化处理粘土矿物0.1~50质量份的热塑性弹性体组合物形成,第2层由(B)含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物以及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物中的至少任意一种的热塑性弹性体组合物形成,所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05mm~1.0mm,所述耳部的厚度(T2)较

所述胶条本体的厚度(T1)薄,耳部的宽度(W2)为0.5mm~5.0mm。



1. 一种用于形成内衬层的胶条, 该胶条为聚合物组合物胶条, 用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、形状与完成截面形状相近的轮胎用内衬层;

所述胶条由相对于聚合物成分100质量份, 还含有硫磺0.1质量份以上5质量份以下的聚合物组合物的聚合物薄片的第1层, 和热塑性弹性体组合物形成的第2层的积层体所构成, 该聚合物成分中含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物, 以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分; 所述热塑性弹性体组合物含有环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物; 所述环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段聚合物中, 丁二烯嵌段的聚合度为500~5000;

所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05mm~1.0mm, 所述耳部的厚度(T2)较所述胶条本体的厚度(T1)薄, 耳部的宽度(W2)为0.5mm~5.0mm。

2. 根据权利要求1所述的胶条, 其特征在于, 所述第2层中进一步含有热塑性弹性体和从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种的橡胶成分, 所述热塑性弹性体含有从苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物中形成的组中所选择的至少1种, 且相对于所述热塑性弹性体及所述橡胶成分的合计量, 含有所述橡胶成分20质量%以上90质量%以下。

3. 根据权利要求1所述的胶条, 其特征在于, 所述胶条的宽度(W0)为5mm~40mm。

4. 根据权利要求1~3中任意一项所述的胶条, 其特征在于, 所述胶条的耳部的厚度(T2)为0.02mm~0.5mm。

5. 一种充气轮胎的制造方法, 其特征在于, 将权利要求1~4中任意一项所述的胶条以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上形成形状与完成截面形状相近的内衬层, 将该内衬层配置于生胎的内侧后, 将该生胎进行硫化。

6. 一种充气轮胎的制造方法, 其为权利要求5所述的充气轮胎的制造方法, 其制造工序包括

(a) 通过具备挤出机主体和挤出模头的挤出装置, 将热塑性弹性体组合物挤出, 形成横向矩形截面形状的薄片的挤出工序,

(b) 使该薄片通过一对模辊, 将模辊的形状转印到上述薄片上, 形成胶条端部具备耳部的胶条的工序,

(c) 将上述胶条从模辊上剥离的剥离工序。

胶条的制造方法以及充气轮胎的制造方法

[0001] 本申请是基于以下中国专利申请的分案申请：

[0002] 原案申请日：2012年07月09日

[0003] 原案申请号：201280045035.6 (PCT/JP2012/067450)

[0004] 原案申请名称：胶条的制造方法以及充气轮胎的制造方法

技术领域

[0005] 本发明涉及一种充气轮胎上使用的内衬层用胶条(strip)、该胶条的制造方法,以及使用该胶条的充气轮胎的制造方法。

背景技术

[0006] 近年来,出于对汽车低油耗化的强烈社会需要,人们谋求轮胎的轻量化;在轮胎部件中,对于设置在轮胎内部、具有减少空气从充气轮胎内部向外部的泄漏量的功能的内衬层,轻量化等也在进行中。

[0007] 专利文献1(日本专利特开2007-291256号公报)中,作为可以同时实现抑制气压降低、提高耐久性、提高燃油经济性的充气轮胎,提供了一种将内衬层用橡胶组合物用于内衬层而成的充气轮胎,该橡胶组合物中,相对于天然橡胶和/或合成橡胶形成的橡胶成分100质量份,至少还含有15~30质量份范围内的乙烯-乙烯醇共聚物。但是,专利文献1的技术中,使用该橡胶组合物的橡胶片的厚度达1mm,在轮胎的轻量化的点上有改善的余地。

[0008] 专利文献2(日本专利特开平9-165469号公报)提出使用空气透过率低的尼龙形成内衬层,提高其与橡胶组合物轮胎内侧或胎体层的粘合性。但是,专利文献2的技术中,因形成了尼龙膜层,尼龙膜在RFL处理后必须与由橡胶形成的橡胶糊相粘合,存在工序复杂化的问题。进一步地,在硫化工序中,气囊在未硫化轮胎的内侧膨胀而导致内衬层的尼龙在加热状态下和气囊接触,存在内衬层与气囊粘附、粘合并发生破损的问题。

[0009] 热塑性弹性体的厚度相比丁基系橡胶更薄,也显示出高耐空气透过性,但与内衬层所邻接的隔离胶橡胶或胎体橡胶的硫化粘合力相比丁基系橡胶更差。内衬层的硫化粘合力低的话,空气就混入内衬层和隔离胶或胎体之间形成大量小气泡,产生所谓气泡现象。该现象会在轮胎的内侧形成小斑点,从而给用户外观不良的印象。进一步地,行驶中内衬层和隔离胶或胎体之间会以空气为起点发生剥离,因而出现内衬层发生裂纹,轮胎内压降低的问题。

[0010] 专利文献3(日本专利特开2010-13646号公报)中提出了在热塑性弹性体SIB中作为增粘剂使用石油树脂、萜类树脂,提高粘合力。但是,混合除了SIBS以外的聚酰胺系聚合物,会产生耐屈挠裂纹性降低的问题。

[0011] 此外专利文献4(日本专利特开2010-100675号公报)中提出了,在可以与SIBS以硫磺交联的聚合物混合物中,使用天然松香、萜烯、香豆酮茛树脂、石油树脂或烷基酚树脂等作为增粘剂,提高胎体帘布层橡胶的粘合性。

[0012] 但是,在相对于SIBS100重量份,混合可用硫磺硫化的聚合物10~300重量份的技

术中,当可用硫磺硫化的聚合物为100重量份以下时,就变成SIBS为基质(海部分)、可用硫磺硫化的聚合物为畴结构(岛部分),与胎体橡胶的接触界面上的粘合力得不到提高。此外,当可用硫磺交联的聚合物为100重量份以上时,丁基橡胶以外的情况阻气性降低,丁基橡胶的情况粘合力降低,进一步地,视混合的聚合物不同,有时还有粘着力增高、无法制作厚度在600 μm 以下的薄膜的问题。

[0013] 此外为了谋求轮胎的轻量化,提出一种由含热可塑性树脂的材料制成的膜。但是使用薄的热塑性树脂的内衬层制造轮胎时,硫化工序的压力使其一部分变得过薄,结果轮胎制品内衬层的制成厚度变得比设计的要薄。制成的较薄的内衬层会在这些位置上出现胎体帘线突出可见的现象(明线),除了给用户内部外观较差的印象之外,如果内衬层较薄,局部的阻气性会变差,轮胎内压下降,最坏的情况下会有爆胎的担忧。

[0014] 此外,在轮胎行驶时,内衬层的胎肩部附近承受很大的剪切应变作用。将含有热塑性树脂的材料用作内衬层时,由于该剪切应变,内衬层与胎体帘布层的粘合界面容易发生剥离,有发生轮胎空气泄漏的问题。

[0015] 专利文献5(国际公开2008/029781号公报)中使用混合了热塑性树脂与热塑性弹性体的薄膜积层体的胶条制造轮胎。通过做成积层体,可以改善阻气性、粘合性,使缎带状的胶条之间的接合成为可能。但是,该技术的薄膜积层体的未硫化生外胎的厚度是一定的,将该厚度减薄的话,则硫化后制成的轮胎的胎肩加强部等处有可能变薄。

[0016] 专利文献6(日本专利特开2009-220460号公报)公开了一种使用挤出模头挤出成形的内衬层材料的制造方法,该方法为:将以热塑性树脂为海成分、橡胶为岛成分的热塑性弹性体组合物用挤出模头挤出成形为薄片状,模头狭缝的截面形状为从该狭缝的中心部到狭缝两端部之间具有厚壁挤出部,同时,相对于狭缝长轴方向的厚度变化部分的长度 Δl ,厚度增加部分 Δt 的比率(%)为0.01~10%。通过所述构成,提高防止漏气的效果、获得不易剥离的特性。

[0017] 但是,挤出模具的尺寸难以改变,制造的轮胎大小受到限制。即使准备数种挤出模具,改变尺寸时的转换耗费时间,结果降低了生产率。

[0018] 专利文献7(日本专利特开2000-254980号公报)公开了通过将缎带状的未硫化胶条依次卷绕在圆筒转鼓上,形成轮廓形状与期望的完成截面形状相近的橡胶部件。

[0019] 传统来说,充气轮胎所使用的内衬层一般是用橡胶挤出机等连续挤出成形为特定的完成截面形状,其完成截面形状是由设置于橡胶挤出机头部的模头决定的。以完成截面形状挤出成形的传统方法中,由于橡胶部件的截面尺寸较大,也需要使用大型的橡胶挤出机,其结果是生产线无法小型化。此外,为了解决多品种小批量生产的下降的等问题,不得不根据轮胎的种类等准备多种模头,而且每次更换制造轮胎的种类时,需要进行更换或调整所述模头等操作。

[0020] 但是,用缎带状的胶条形成轮胎部件时,由于橡胶组合物相互间的粘附性,加工性上存在问题,此外,用胶条形成的橡胶部件的形状在保管中有发生变形的问题。

[0021] 专利文献8(日本专利特开2010-058437号公报)公开了以下方法:用模具将熔融树脂挤出为片状,对于挤出的树脂片,将其用至少一方具有形成的凸起形状的模辊和轧辊夹住,转印突起形状形成切断槽后冷却固化,由此使薄片成形的方法。

[0022] 专利文献9(日本专利特开平9-19987号公报)中公开了一种用于改善内衬层与橡

胶层的粘合性的积层体。其通过在内衬层两侧设置粘合层,粘合层在内衬层的重叠部分上相互接触,通过加热而牢固地粘结,因此提高了空气压保持性。但是,在硫化工序中,该用于重叠内衬层的粘合层与气囊在加热状态下产生接触,其有黏着于气囊的问题。

[0023] 现有技术文献

[0024] 专利文献

[0025] 专利文献1:日本专利特开2007-291256号公报

[0026] 专利文献2:日本专利特开平9-165469号公报

[0027] 专利文献3:日本专利特开2010-13646号公报

[0028] 专利文献4:日本专利特开2010-100675号公报

[0029] 专利文献5:国际公开第2008/029781号

[0030] 专利文献6:日本专利特开2009-220460号公报

[0031] 专利文献7:日本专利特开2000-254980号公报

[0032] 专利文献8:日本专利特开2010-058437号公报

[0033] 专利文献9:日本专利特开平9-19987号公报

发明内容

[0034] 发明要解决的课题

[0035] 本发明提供一种使用于内衬层的缎带状胶条及其制造方法,以及使用该胶条的充气轮胎的制造方法。胶条通常具有扁平的矩形截面形状。因此,重叠特定宽度的缎带状的胶条来制作宽度更宽的薄片时,胶条的两端部分的重叠部分变厚,完成的薄片的表面上形成凹凸形状。

[0036] 因此,本发明的第一个目的是通过在缎带状的胶条上形成耳部,使内衬层的厚度均匀。

[0037] 此外,本发明的第二个目的是通过使用混合有机化处理粘土矿物的热塑性弹性体的胶条,轻量化从而减少滚动阻力,进而防止硫化工序时内衬层受气囊的热与压力而破裂或变形,不至于发生表面损伤和内部空气残留等。

[0038] 此外本发明的第三个目的是通过使用混合有机化处理粘土矿物的热塑性弹性体的胶条,改善内衬层与胎体帘布层的粘合性,减轻伴随着轮胎行驶时的反复屈挠变形产生的裂纹扩展。

[0039] 此外本发明的第四个目的是通过使用含有热塑性弹性体和苯乙烯-马来酸酐共聚物的热塑性弹性体组合物的胶条,轻量化从而减少滚动阻力,进而防止硫化工序时内衬层受气囊的热和压力破坏或变形,不至于发生表面损伤或内部空气残留等。

[0040] 此外本发明的第五个目的是,通过使用含有热塑性弹性体和苯乙烯-马来酸酐共聚物的热塑性弹性体组合物的胶条,改善内衬层与胎体帘布层的粘合性,减轻伴随着轮胎行驶发生的反复屈挠变形产生的裂纹扩展。

[0041] 此外本发明的第六个目的是,通过使用热塑性弹性体,以及天然橡胶、异戊二烯橡胶、丁基橡胶中的至少1种的混合物作为聚合物成分,并使用硫磺将其硫化,轻量化内衬层减轻滚动阻力,进而防止硫化工序中内衬层受气囊的热和压力破坏或变形,不至于发生表面损伤或内部空气残留等。进而改善内衬层与胎体帘布层的粘合性,减轻伴随着轮胎行驶

发生的反复屈挠变形产生的裂纹扩展。

[0042] 此外本发明的第七个目的是通过采用在第1层或第2层使用共聚物中含有 β -蒎烯的异戊二烯系改性共聚物的胶条,轻量化从而减少滚动阻力,进而防止硫化工序时内衬层受气囊的热和压力破坏或变形,不至于发生表面损伤或内部空气残留等。

[0043] 此外本发明的第八个目的是通过采用在第1层或第2层使用共聚物中含有 β -蒎烯的异戊二烯系改性共聚物的胶条,改善内衬层与胎体帘布层的粘合性,减轻伴随着轮胎行驶发生的反复屈挠变形产生的裂纹扩展。

[0044] 解决课题的手段

[0045] 本发明涉及一种用于形成内衬层的胶条,该胶条为热塑性弹性体组合物胶条,用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、形状与完成截面形状相近的轮胎用内衬层;该胶条由下述第1层和下述第2层的积层体构成,第1层由(A)相对于苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物100质量份,还含有有机化处理粘土矿物0.1~50质量份的热塑性弹性体组合物形成,第2层由(B)含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物以及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物中的至少任意一种的热塑性弹性体组合物形成,所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05~1.0mm,所述耳部的厚度(T2)较所述胶条本体的厚度(T1)薄,耳部的宽度(W2)为0.5~5.0mm。

[0046] 本发明中所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物,优选重均分子量为5万~40万,优选苯乙烯成分含量为10~30质量%。再者,所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物,优选重均分子量为10万~29万,优选苯乙烯成分含量为10~30质量%。进一步地,所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物,优选重均分子量为4万~12万,优选苯乙烯成分含量为10~35质量%。

[0047] 本发明中,优选所述胶条的宽度(W0)为5mm~40mm,优选所述胶条的耳部的厚度为0.02mm~0.5mm。进一步地,优选所述第1层的厚度为0.05mm~0.6mm,优选第2层的厚度为0.01mm~0.3mm。

[0048] 本发明涉及一种用于形成内衬层的胶条,该胶条为热塑性弹性体组合物胶条,用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、形状与完成截面形状相近的轮胎用内衬层;该胶条由下述第1层和下述第2层的积层体构成,第1层由含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(以下,也记做“SIBS”)60~99.9质量%和苯乙烯-马来酸酐共聚物0.5~40质量%的热塑性弹性体组合物形成,第2层由含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(以下,也记做“SIS”)、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(以下,也记做“SIB”)中的至少任意一种的热塑性弹性体组合物形成,所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05~1.0mm,所述耳部的厚度(T2)较所述胶条本体的厚度(T1)薄,耳部的宽度(W2)为0.5~5.0mm。

[0049] 所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物,优选重均分子量为5万~40万,优选苯乙烯成分含量为10~30质量%。此外,所述苯乙烯-马来酸酐共聚物,优选苯乙烯成分/马来酸酐成分的摩尔比为50/50~90/10,优选重均分子量为4,000~20,000,进一步地,优选含有马来酸酐成分的酸值为50~600的苯乙烯-马来酸酐共聚物基础树脂。

[0050] 进一步地,所述苯乙烯-马来酸酐共聚物可以包含苯乙烯-马来酸酐共聚物的酯树脂,其为所述苯乙烯-马来酸酐共聚物基础树脂经酯化得到,具有单酯基及一元羧酸基。

[0051] 此外所述苯乙烯-马来酸酐共聚物可以包含将所述苯乙烯-马来酸酐共聚物基础树脂溶解在铵盐中的苯乙烯-马来酸酐共聚物铵盐水溶液。

[0052] 优选本发明的所述胶条的宽度(W0)为5mm~40mm,胶条的耳部的厚度(T2)为0.02mm~0.5mm。并且所述第1层的厚度优选为0.05mm~0.6mm,第2层的厚度优选为0.01mm~0.3mm。

[0053] 本发明为所述热塑性弹性体组合物形成的胶条的制造方法,所涉及胶条制造方法中包括

[0054] (a)通过具备挤出机主体和挤出模头的挤出装置,将热塑性弹性体挤出,形成横向矩形(横長矩形,即水平方向的长度长于垂直方向的长度的矩形)截面形状的薄片的挤出工序,

[0055] (b)使该薄片通过一对模辊,将模辊的形状转印到上述薄片上,形成胶条端部具备耳部的胶条的工序,

[0056] (c)将上述胶条从模辊上剥离的剥离工序。

[0057] 进一步地,本发明涉及充气轮胎的制造方法,其特征在于,将所述胶条以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上形成内衬层,将该内衬层配置于生胎的内侧后进行硫化。

[0058] 本发明涉及一种用于形成内衬层的胶条,该胶条为聚合物组合物胶条,用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、形状与完成截面形状相近的轮胎用内衬层;所述胶条由相对于聚合物成分100质量份,还含有硫磺0.1质量份以上5质量份以下的聚合物组合物的聚合物薄片形成,该聚合物成分中含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三共聚物,以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分;所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05mm~1.0mm,所述耳部的厚度(T2)较所述胶条本体的厚度(T1)薄,耳部的宽度(W2)为0.5mm~5.0mm。

[0059] 所述聚合物薄片,相对于聚合物成分100质量份,进一步地优选含有硬脂酸1质量份以上5质量份以下、氧化锌0.1质量份以上8质量份以下、防老剂0.1质量份以上5质量份以下及硫化促进剂0.1质量份以上5质量份以下。

[0060] 进一步地,优选所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物重均分子量为5万以上40万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。

[0061] 本发明的其他实施方式涉及一种用于形成内衬层的胶条,该胶条为热塑性弹性体胶条,用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、形状与完成截面形状相近的轮胎用内衬层;所述胶条由相对于聚合物成分100质量份,还含有硫磺0.1质量份以上5质量份以下的聚合物组合物的聚合物薄片的第1层,和热塑性弹性体组合物形成的第2层的积层体所构成,该聚合物成分中含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三共聚物,以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分;所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05mm~1.0mm,所述耳部的厚度(T2)较所述胶条本体的厚度(T1)薄,耳部的宽度(W2)为0.5mm~5.0mm。

[0062] 所述第2层中含有热塑性弹性体和从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种的橡胶成分,所述热塑性弹性体含有从苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段

共聚物、苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物及环氧化苯乙烯-丁烯二嵌段共聚物中形成的组中所选择的至少1种,且相对于所述热塑性弹性体及所述橡胶成分的合计量,优选含有所述橡胶成分20质量%以上90质量%以下。

[0063] 本发明的实施方式中,优选所述胶条的宽度(W0)为5mm~40mm,优选所述胶条的耳部的厚度(T2)为0.02mm~0.5mm。

[0064] 本发明涉及一种用于形成内衬层的胶条,该胶条为热塑性弹性体组合物胶条,用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、形状与完成截面形状相近的轮胎内衬层;该胶条由配置于轮胎内侧的第1层和与胎体邻接配置的第2层构成,所述第1层及第2层中至少任意一层为含有由异丁烯系嵌段共聚物的至少一个嵌段与 β -蒎烯共聚而成的异丁烯系改性共聚物的弹性体组合物,所述异丁烯系嵌段共聚物由异丁烯为主体的聚合物嵌段(A)和芳香族乙烯基系化合物为主体的聚合物嵌段(B)形成;所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05mm~1.0mm,所述耳部的厚度(T2)较所述胶条本体的厚度(T1)薄,耳部的宽度(W2)为0.5mm~5.0mm。

[0065] 所述第1层的弹性体组合物优选异丁烯系改性共聚物为弹性体成分中的10质量%以上 100质量%以下。

[0066] 所述第2层的弹性体组合物优选异丁烯系改性共聚物为弹性体成分中的5质量%以上 80质量%以下。进一步地所述异丁烯系改性共聚物的 β -蒎烯含量优选为0.5~25重量%。

[0067] 进一步地优选所述异丁烯系改性共聚物的重均分子量 M_w 为30,000~300,000,且分子量分布的数值(重均分子量 M_w /数均分子量 M_n)为1.3以下。

[0068] 所述异丁烯系改性共聚物优选为苯乙烯嵌段中含有 β -蒎烯的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、或苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物。

[0069] 所述胶条的宽度(W0)优选5mm~40mm,耳部的厚度(T2)优选0.02mm~0.5mm。

[0070] 本发明的其他的实施方式涉及充气轮胎的制造方法,其特征在于,将所述胶条以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上形成形状与完成截面形状相近的内衬层,将该内衬层配置于生胎的内侧后,将该生胎进行硫化。

[0071] 进一步地,本发明的其他的实施方式为涉及充气轮胎的制造方法,所述充气轮胎的制造方法,所述胶条的制造工序包括

[0072] (a) 通过具备挤出机主体和挤出模头的挤出装置,将热塑性弹性体组合物挤出,形成横向矩形截面形状的薄片的挤出工序,

[0073] (b) 使该薄片通过一对模辊,将模辊的形状转印到上述薄片上,形成胶条端部具备耳部的胶条的工序,

[0074] (c) 将上述胶条从模辊上剥离的剥离工序。

[0075] 发明效果

[0076] 本发明将使用混合有机化粘土矿物的热塑性弹性体组合物、两端具有耳部的胶条用于内衬层,因而,可以实现根据轮胎的配置部位而调节厚度的未硫化生外胎的设计。例如,因为可以只将胎肩加强部设计为厚壁,可以提高阻气性、轮胎耐久性。此外,由于是缎带状的胶条,因此可以不计轮胎的尺寸进行应用。特别地,由于使用了在第1层的热塑性弹性体组合物中混合有机化处理粘土矿物、再将其与SIS和/或SIB形成第2层贴合而成的积层

体,维持了空气遮断性,总体的厚度变薄可以达成轻量化,可以谋求减少滚动阻力。进一步,能提高与邻接的胎体帘布层的粘合性,减轻屈挠裂纹扩展。

[0077] 此外,使用本发明的内衬层制造的轮胎,轮胎圆周方向及轮胎的胎圈之间的内衬层的厚度变得均匀,因而可以提高轮胎的一致性(RFV)。

[0078] 本发明由于使用了采用热塑性弹性体、两端具有耳部的胶条的内衬层,因此,可以实现根据轮胎的配置部位而调节厚度的未硫化生外胎的设计成为可能。例如,由于可以只将胎肩加强部设计为厚壁,能提高阻气性、轮胎耐久性。此外,由于是缎带状的胶条,因此可以不计轮胎的尺寸进行应用。特别地,通过在具有耳部的胶条中,采用含有SIBS和苯乙烯-马来酸酐共聚物的热塑性弹性体组合物形成的第1层和含有SIS及SIB中的至少任一个的第2层贴合而成积层体,轮胎圆周上厚度变得均一,因而有可以改善径向力震动(RFV)的优点。

[0079] 并且,内衬层使用该胶条的充气轮胎,维持了空气遮断性,总体的厚度变薄可以达成轻量化,可以谋求减少滚动阻力。进一步,能提高与邻接的胎体帘布层的粘合性,减轻屈挠裂纹扩展。

[0080] 本发明由于内衬层使用了采用聚合物组合物、两端具有耳部的胶条,因此,可以实现根据轮胎的配置部位而调节厚度的未硫化生外胎的设计。例如,由于可以只将胎肩加强部设计为厚壁,能提高阻气性、轮胎耐久性。此外,由于是缎带状的胶条,因此可以不计轮胎的尺寸进行应用。

[0081] 特别地,形成耳部的胶条中,通过以天然橡胶、异戊二烯橡胶、丁基橡胶中的至少1种和热塑性弹性体的混合物作为聚合物成分,用硫磺将其硫化而成的聚合物组合物所形成的聚合物薄片的使用,可以轻量化从而减少滚动阻力,进而防止硫化工序时内衬层受气囊的热和压力破坏或变形,不至于发生表面损伤或内部空气残留等。进而改善内衬层与胎体帘布层的粘合性,减轻伴随着轮胎行驶发生的反复屈挠变形产生的裂纹扩展。

[0082] 本发明由于内衬层使用了采用热塑性弹性体组合物、两端具有耳部的胶条,因此,可以实现根据轮胎的配置部位而调节厚度的未硫化生外胎的设计。例如,由于可以只将胎肩加强部设计为厚壁,能提高阻气性、轮胎耐久性。此外,由于是缎带状的胶条,因此可以不计轮胎的尺寸进行应用。

[0083] 特别,在形成耳部的胶条中使用第1层和第2层的积层体,第1层或第2层的中任意一层为使用含有含 β -蒎烯的异丁烯系改性共聚物的弹性体组合物,同时采用上述的内衬层成形方法,因而可以改善第1层和第2层之间的硫化粘合。其结果是改善了第1层/胎体帘布层间、第1层/第2层间及胎体帘布层/第2层间的粘合力。内衬层使用该胶条的充气轮胎,维持了空气遮断性,总体的厚度变薄可以达成轻量化,可以谋求减少滚动阻力。进一步地,可以提高与邻接的胎体帘布层的粘合性,减轻屈挠裂纹扩展。

附图说明

[0084] [图1] 本发明的充气轮胎的右半部分的示意截面图。

[0085] [图2] 本发明的胶条制造装置的示意图。

[0086] [图3] 表示图2所示的制造装置中模辊与轧辊的间隔的截面图。

[0087] [图4] (a) ~ (d) 本发明的胶条的示意截面图。

[0088] [图5]表示使用本发明的胶条的内衬层的制造方法的示意图。

[0089] [图6] (a) ~ (d) 是表示内衬层的配置状态的示意截面图。

[0090] [图7]表示使用传统的胶条制造内衬层的方法的示意图。

[0091] 符号说明

[0092] 1充气轮胎、2胎面部、3胎侧部、4胎圈部、5胎圈芯、6C胎体帘布层、7带束层、8胎圈三角胶、9内衬层、10胶条、11胶条的制造装置、12薄片、13挤出装置、14A,14B模辊、15螺旋轴、16挤出口、17金属口、18自由辊、PL积层体、PL1第1层、PL2、PL3第2层。

具体实施方式

[0093] [实施方式1]

[0094] 本发明的一种实施方式中,用于形成内衬层的胶条为热塑性弹性体组合物的胶条,用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、形状与完成截面形状相近的轮胎内衬层;该胶条由下述第1层和下述第2层的积层体构成,第1层由相对于苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物100质量份,还含有有机化处理粘土矿物0.1~50质量份的热塑性弹性体组合物形成,第2层由含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物以及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物中的至少任意一种的热塑性弹性体组合物形成,所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05~1.0mm,所述耳部的厚度(T2)较所述胶条本体的厚度(T1)薄,耳部的宽度(W2)为0.5~5.0mm。以下,对该胶条、该胶条的制造方法、使用该胶条的充气轮胎,及该充气轮胎的制造方法进行说明。

[0095] 本发明涉及配置于充气轮胎内侧的内衬层用胶条、该胶条的制造方法,进一步涉及具备该胶条的充气轮胎的制造方法。所述内衬层通过将两端具有耳部的缎带状胶条以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而制造。此处缎带状的胶条以与完成截面形状相近的形状挤出成形。

[0096] 所述胶条由至少2层的积层体形成。第1层含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS),第2层含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)中的至少任意一种。此处第1层厚度优选为0.05mm~0.6mm的范围,第2层厚优选为0.01mm~0.3mm的范围。并且所述第2层配置为与胎体帘布层的橡胶层相接。

[0097] <轮胎的构造>

[0098] 基于下图对本发明制造的充气轮胎的实施方式进行说明。图1是充气轮胎的右半部分的示意截面图。图中,充气轮胎1具有胎面部2、从该胎面部两端形成圆环面形状的胎侧部3和胎圈部4。进一步地,胎圈部4中埋设有胎圈芯5。此外,配置有设于从一侧的胎圈部4横跨另一侧的胎圈部、两端反包于胎圈芯5的周围来固定的胎体帘布层6,以及在该胎体帘布层6的胎冠部外侧由至少2张帘布构成的带束层7。

[0099] 所述带束层7通常配置为2张由钢丝帘线或芳香族聚酰胺纤维等帘线构成的帘布,相对轮胎圆周方向,帘线在帘布间呈5~30°的角相互交错。再者,带束层的两端外侧可以设置顶部橡胶层,减轻带束层两端的剥离。此外,胎体帘布层中聚酯、尼龙、芳族聚酰胺等有机纤维帘线以与轮胎圆周方向大致呈90°的方式排列,胎体帘布层与其翻折部分所围成的区域内配置有从胎圈芯5的上端向胎侧部方向延伸的胎圈三角胶8。此外,所述胎体帘布层6的轮胎半径方向的内侧配置有从一侧的胎圈部4横跨另一侧的胎圈部4的内衬层9。

[0100] <胶条>

[0101] 图4的(a)~(d)表示胶条10的实施方式的截面图。胶条10中胶条本体10A的厚度(T1)为0.05mm~1.0mm。

[0102] 所述胶条本体10A的厚度(T1)不足0.05mm的话,挤出成形困难,为形成特定厚度的内衬层增加了不必要的挤出成型的次数,此外超过1.0mm的话内衬层的屈挠耐久性降低、无法实现轻量化。所述胶条的厚度(T1)优选0.1mm~0.6mm的范围。并且胶条总体的宽度(W0)调整为5mm~40mm的范围,优选10~30mm的范围。

[0103] 所述胶条本体10A的两侧部形成的耳部10B的厚度(T2),形成得比胶条本体的厚度(T1)更薄,其为0.02mm~0.5mm的范围,更优选为0.05mm~0.3mm的范围。耳部的厚度(T2)薄于0.02mm的话,则有挤出尺寸精度下降的可能性,另一方面,耳部的厚度(T2)厚于0.5mm的话,则有邻接胶条所形成的表面的凹凸变大的可能性。此处,当耳部的厚度(T2)在胶条的宽度方向上有所变化时,则定义为宽度方向上的平均厚度。

[0104] 并且耳部10B的宽度(W2),为使卷绕在转鼓上的平面的凹凸部分平滑,优选为0.5mm~5.0mm的范围,更优选调整为0.8mm~3.0mm的范围,并且优选(W2×2)的数值为(W0×0.5)的数值以下。耳部的宽度(W2)超出0.5mm~5.0mm的范围时,则有胶条接合所形成的内衬层的截面的厚度不均匀的可能性。此处胶条的耳部10B优选胶条本体的左右端部对称的形状,但也可以是非对称的。

[0105] 图4(a)胶条的截面大致呈平行四边形。左侧的耳部10B具有厚度沿向下的方向逐渐减少的形状,右侧的耳部10B具有沿向上的方向厚度逐渐减少的形状。

[0106] 图4(b)中,胶条本体10A的左端方向以及右端方向上,形成有沿胶条的向下的方向厚度逐渐减少的耳部10B。该胶条形状在转鼓上将胶条接合时,邻接的胶条相互接合的端部虽然形成高低差,但可获得表面凹凸起伏小的内衬层薄片。

[0107] 图4(c)中在下方形成具有一定厚度的左侧的耳部,在上方形成具有一定厚度的右侧的耳部。通过形成该形状,在转鼓上将胶条翻卷形成内衬层时,邻接的胶条的耳部缓和了胶条端部形成的高低差,可以使接合的凹凸起伏较小。另外,所述胶条本体10A的厚度(T1)在长轴方向上形成一定的横向扁平矩形形状。

[0108] 图4(d)中,胶条本体10A的左端以及右端形成高低差,在胶条的下方形成厚度较薄的有一定的厚度的耳部10B。此时,在转鼓上将胶条接合时,邻接的胶条的端部虽然形成高低差,但其凹凸起伏可以减小。

[0109] 通过将本发明的胶条做成上述形状,在转鼓上将胶条翻卷形成内衬层时,邻接的胶条的耳部能够适当地嵌合,形成没有厚度不均的接合部。另外,所述胶条本体10A的厚度(T1)在长轴方向上形成一定的横向扁平的矩形形状。另外,本发明的耳部可采用不限于这些形状的各种变体。

[0110] <积层体>

[0111] 本发明中内衬层通过将缎带状的胶条卷绕在转鼓上而制造,所述胶条使用积层体。此处的积层体由含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS)的第1层、及含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)中至少任意一种的第2层构成。

[0112] 通过制造该积层体的宽度方向的两侧形成有耳部的胶条,用于内衬层,可以减小

表面的凹凸起伏使其平滑,解决传统的凹凸大所引起的空气积存等问题。

[0113] <第1层>

[0114] 所述第1层由热塑性弹性体组合物形成,所述热塑性弹性体组合物中,相对于苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(以下,也记做“SIBS”。)100质量份,还含有有机化处理粘土矿物0.1~50质量份。

[0115] 通过SIBS的异丁烯嵌段,含有SIBS的热塑性弹性体组合物所形成的薄片具有优异的耐空气透过性。因此,在内衬层使用含有SIBS的热塑性弹性体组合物形成的薄片时,可以获得耐空气透过性优异的充气轮胎。

[0116] 进一步地,SIBS的芳香族以外的分子结构完全饱和,因此可以抑制劣化固化,具有优异的耐久性。因此,在内衬层使用含有SIBS的热塑性弹性体组合物形成的薄片时,可以获得耐久性优异的充气轮胎。

[0117] 制造在内衬层应用由含有SIBS的热塑性弹性体组合物形成的薄片的充气轮胎时,可以确保耐空气透过性。因此,不必使用卤代丁基橡胶等传统上为了赋予耐空气透过性而被使用的高比重的卤代橡胶,即使使用也可以减少其使用量。由此可实现轮胎的轻量化,得到提高燃油经济性的效果。

[0118] SIBS的分子量没有特别限制,从流动性、成形工序、橡胶弹性等角度出发,优选基于GPC测定的重均分子量为50,000~400,000。重均分子量不足50,000的话,拉伸强度、拉伸伸长率可能降低,超过400,000的话,挤出加工性可能恶化。从改善耐空气透过性与耐久性的角度出发,SIBS中苯乙烯成分的含量为10~30质量%,优选为14~23质量%。

[0119] 关于该SIBS,从橡胶弹性与操作性(聚合度不足10,000时为液态)的角度出发,优选其共聚物中各嵌段的聚合度是:异丁烯为10,000~150,000左右,此外苯乙烯为5,000~30,000左右。

[0120] SIBS可以通过通常的乙烯基系化合物的活性阳离子聚合法得到。例如,日本专利特开昭62-48704号公报以及日本专利特开昭64-62308号公报中公开了异丁烯可以与其他乙烯基化合物进行活性阳离子聚合,通过对乙烯基化合物使用异丁烯和其他的化合物,可以制造聚异丁烯系嵌段共聚物。

[0121] 由于SIBS的分子内没有除芳香族以外的双键,因此与分子内具有双键的聚合物、例如聚丁二烯相比,对紫外线的稳定性提高,因此耐候性良好。

[0122] <有机化处理粘土矿物>

[0123] 积层体的第1层由热塑性弹性体组合物形成,所述热塑性弹性体组合物中,相对于苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物100质量份,还含有有机化处理粘土矿物0.1~50质量份。

[0124] 所述有机化处理粘土矿物是指嵌入有机化合物的层状粘土矿物。通过在层状粘土矿物的层间嵌入有机化合物,扩展层间距离,提高了其在聚合物中的分散性。

[0125] 层状粘土矿物是一种层状硅酸盐矿物,结晶构造为硅酸四面体层-氧化铝八面体层-硅酸四面体层的3层重叠堆积,其单元层为厚度约 $10\text{\AA}$ (1nm)、宽度0.1~1 μm 的极薄的板状。

[0126] 作为层状粘土矿物的代表,可以举例有蒙脱土。蒙脱土晶体结构中,作为氧化铝八面体层的中心原子的Al中的一部分被Mg取代,造成正电荷不足,各结晶层本身带负电,结晶

层间插入有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子来中和电荷不足,达到稳定状态。因此,蒙脱土的结晶层可以以重叠许多层的状态存在。

[0127] 蒙脱土的板状结晶层表面如果和水接触,层间的交换性阳离子和水分子发生水合,层间膨胀。此外,利用蒙脱土的阳离子交换性,在层间嵌入有机化合物的话,层间距离变宽,其在有机溶剂或聚合物中的分散性提高。

[0128] 作为层状粘土矿物,可以举例有例如,蒙脱土(尤其是钠基蒙脱土、镁基蒙脱土及钙基蒙脱土)、膨润土、高岭土、诺利石(ノンライト)、贝得石、铬岭石、锂皂石、皂石、锌蒙脱石、斯波克石(sobockite)、硅镁石、斯文弗石(svinfordite)、蛭石等蒙脱石系粘土等所谓层状硅酸盐类,伊利石及伊利石/蒙脱石的混合物(累托石、tarosovite、ledikite及所述粘土化合物和伊利石的混合物)等云母矿物类,或凹凸棒石及海泡石等水滑石系层状化合物等。其中优选蒙脱石系粘土,特别地优选蒙脱土系粘土。此外,也可以使用含有蒙脱石系粘土矿物的膨润土。这些层状粘土矿物通常为开采取得的天然矿物经规定的纯化加工后获得。可以不加区别的使用此类矿物的合成粘土。

[0129] 作为嵌入剂被使用的有机化合物,可以举例有分子内具有易于离子化的极性基团的有机化合物。具有极性基团的有机化合物被认为是下述物质:其能够和蒙脱石系粘土矿物的被氧离子等阴离子覆盖的表面之间发生强烈的相互作用,进入层状粘土矿物的层间(嵌入),推挤使层间膨胀。

[0130] 作为有机化合物,优选具有6个以上碳原子的烷基、末端具有离子化极性基团的物质。可以举例有,例如,具有羟基或羧基的物质,或醛类、胺类、酰胺类或季铵盐。

[0131] 作为具有羟基的有机化合物,辛醇、壬醇等脂肪族醇,烷基取代的芳香族醇等醇类之外,可以举例有酚类等。

[0132] 作为具有羧基的有机化合物,可以举例有硬脂酸、棕榈酸、月桂酸等直链状脂肪族,油酸等直链状烯酸,反亚油酸等二烯酸,三烯酸等多不饱和脂肪族酸等。

[0133] 作为醛类可以举例有己醛等。作为胺类或酰胺类,可以举例有具有1个以上的胺或酰胺的极性有机化合物,例如,烷基胺、氨基环烷烃及氨基环烷烃取代物、脂环族二胺、脂肪族胺、烷基芳香族胺、烷基二芳基胺、脂肪族酰胺等,可以含有伯、仲和/或叔胺或酰胺。其中,优选烷基胺、脂肪族胺、烷基芳香族胺、烷基二芳基胺。所述有机化合物可以单独使用,或两种以上混合使用。

[0134] 作为优选胺类,可以举例有1-己基胺、1-庚基胺、1-辛基胺、1-壬基胺、1-十二烷基胺、1-十六烷基胺、1-十八烷基胺、油胺等伯胺,二正十二烷基胺、二正十六烷基胺、二正十八烷基胺等仲胺,二甲基正辛基胺、二甲基正癸基胺、二甲基正十四烷基胺、二甲基正十六烷基胺、二甲基正十八烷基胺、二甲基油胺等叔胺,二正癸基甲基胺、二椰油烷基甲基胺、三正辛基胺、三正癸基胺、三正十六烷基胺等脂肪族胺。

[0135] 作为优选的酰胺类,可以举例有己基酰胺、庚基酰胺、辛基酰胺、壬基酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、棕榈酰胺、乙酰磺胺、palmiamide(パルミアミド)、油酸酰胺,亚油酰胺等。

[0136] 此外,作为具有极性基团的有机化合物,也可以使用具有腈基或内酰胺基的物质、吡啶类、酯类、表面活性剂类、醚类等。

[0137] 作为季铵盐,可以举例有,例如二甲基二硬脂酰基铵盐、三甲基硬脂酰基铵盐、二甲基双十八烷基铵、二甲基苯甲基十八烷基铵、三甲基十八烷基铵等。

[0138] 作为在层状粘土矿物中嵌入有机化合物的方法,可以采用公知的方法。例如,为使蒙脱土系粘土矿物和有机化合物互相接触,预先使层状粘土矿物含约为其重量10%至20倍左右的水,然后使有机化合物和蒙脱土系粘土矿物互相接触,得到有机化处理的粘土矿物的方法。

[0139] 有机化处理粘土矿物中的有机化合物的阳离子交换量优选为50~200meg/100g。

[0140] 相对于苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物100质量份,有机化处理粘土矿物的混合量为0.1~50质量%,进一步地优选0.5~30质量%。有机化处理粘土矿物的混合量不足0.1 质量%的话,热塑性弹性体组合物的耐空气透过性及高温时的拉伸特性降低。此外,有机化处理粘土矿物的混合量超过50质量%的话,热塑性弹性体组合物的硬度过大,耐挠曲疲劳性降低。

[0141] <热塑性弹性体组合物的添加剂>

[0142] 本发明的一种实施方式中的热塑性弹性体组合物,可以混合其他的补强剂、硫化剂、硫化促进剂、各种油类、防老剂、软化剂、增塑剂、偶合剂等通常的聚合物组合物中混合的各种配合剂及添加剂。此外,此类配合剂、添加剂的含量可为通常的用量。

[0143] <第1层的厚度>

[0144] 含有SIBS的第1层的厚度优选为0.05~0.6mm。第1层的厚度不足0.05mm的话,内衬层使用积层体的生胎进行硫化时,则可能出现第1层在加压压力下破裂、得到的轮胎发生漏气的现象。另一方面,第1层的厚度超过0.6mm的话,轮胎重量增加,燃油经济性降低。第1层的厚度进一步优选为0.05~0.4mm。第1层可以通过将含SIBS的热塑性弹性体组合物挤出成形、压延成形等将热塑性树脂、热塑性弹性体制为薄片的通常方法制为薄片而得到。

[0145] <第2层>

[0146] 所述第2层含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物中的至少任意一种。

[0147] 因为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)的异戊二烯嵌段为软链段,含有SIS 的热塑性弹性体组合物形成的薄片易于与橡胶成分硫化粘合。因此,内衬层使用含有SIS 的热塑性弹性体组合物所形成的薄片时,该内衬层与例如胎体帘布层的橡胶层的粘合性优异,因此可以得到耐久性优异的充气轮胎。

[0148] 所述SIS的分子量没有特别限制,从橡胶弹性以及成形性的角度出发,优选基于GPC 测定的重均分子量为100,000~290,000。重均分子量不足100,000的话,拉伸强度可能下降,超过290,000的话,挤出加工性可能变差,因此不够理想。为维持粘着性、粘合性以及橡胶弹性,优选SIS中苯乙烯成分的含量是10~30质量%。

[0149] 本发明中SIS中各嵌段的聚合度,从橡胶弹性与操作的角度出发,异戊二烯优选为500~5,000左右,此外苯乙烯优选为50~1,500左右。

[0150] 所述SIS可以通过一般的乙烯基系化合物的聚合法得到,例如可以通过活性阳离子聚合法得到。SIS层可以通过将SIS挤出成形、压延成形等通常的热塑性树脂、热塑性弹性体的成膜方法成膜得到。

[0151] 因为苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)的异丁烯嵌段为软链段,含有SIB的热塑性弹性体组合物形成的薄片易于与橡胶成分硫化粘合。因此,内衬层使用含有SIB的热塑性弹性体组合物所形成的薄片时,该内衬层与形成例如胎体或隔离胶等的邻接橡胶的粘合性

优异,因此可以得到耐久性优异的充气轮胎。

[0152] 作为SIB,从橡胶弹性以及粘合性的角度出发,优选使用直链状分子链的SIB。SIB的分子量没有特别限制,从橡胶弹性以及成形性的角度出发,优选基于GPC测定的重均分子量为40,000~120,000。重均分子量不足40,000的话,有拉伸强度下降的可能,超过120,000的话,有挤出加工性变差的担忧,因此不够理想。

[0153] SIB中苯乙烯成分的含量,为维持粘着性、粘合性以及橡胶弹性,优选为10~35质量%。

[0154] 本发明中SIB中各嵌段的聚合度,从橡胶弹性与操作的角度出发,异丁烯优选为300~3,000左右,此外苯乙烯优选为10~1,500左右。

[0155] 所述SIB可以通过通常的乙烯基系化合物的聚合法得到,例如可以通过活性阳离子聚合法得到。例如,国际公开第2005/033035号中公开了这样的制造方法:向搅拌机中加入甲基环己烷、正丁基氯、枯基氯,冷却至-70℃后,使其反应2小时,然后添加大量的甲醇终止反应,在60℃下真空干燥,得到SIB。

[0156] 含有SIS的热塑性弹性体组合物的薄片、或含有SIB的热塑性弹性体组合物的薄片可以通过将SIS或SIB挤出成形、压延成形等将热塑性树脂、热塑性弹性体制为薄片的通常方法制为薄片而得到。

[0157] 第2层的厚度T2为0.4mm以下,优选为0.01mm~0.3mm。此处所谓第2层的厚度,第2层仅由含有SIS的热塑性弹性体组合物的薄片(以下,也记做SIS层)形成时指该SIS层的厚度,第2层仅由含有SIB的热塑性弹性体组合物的薄片(以下,也记做SIB层)形成时指该SIB层的厚度,第2层由SIS层及SIB层的2层形成时指该SIS层及该SIB层的合计的厚度。第2层的厚度不足0.01mm的话,内衬层使用积层体的生胎进行硫化时,则可能会发生第2层在加压压力下破裂、硫化粘合力降低。另一方面,第2层厚度超过0.4mm的话,则轮胎重量增加,燃油经济性下降。第2层的厚度进一步优选为0.01~0.3mm。

[0158] <胶条的制造方法>

[0159] 对图2中制造胶条10的制造方法进行说明。胶条的制造装置11由挤出形成横向矩形截面的热塑性弹性体薄片12的挤出装置13、及配置于其挤出口16附近的一对模辊14构成。

[0160] 所述挤出装置13具备:具有螺旋轴15的挤出机本体13A,及将从该挤出机本体13A吐出的热塑性弹性体形成薄片后从挤出口16挤出的挤出模头13B。挤出机本体13A可通过由具备减速功能的电动机驱动的所述螺旋轴15混炼、熔融投入的热塑性弹性体。

[0161] 此外所述挤出模头13B具备安装于上述挤出机本体13A的前端、构成上述挤出口16的挤出成形用金属口17。

[0162] 接着,一对模辊14形成具有上、下辊筒14A、14B的结构,垂直于挤出口16挤出的方向保持水平。而且,上、下模辊14A、14B被驱动控制为可以相互同速度地、且同步地旋转。

[0163] 而且,该上、下模辊14A、14B间的间隙部的形状如图3所示,近似于所述胶条10的截面形状。此处“近似”是指,实质上与胶条10的截面形状相似,考虑膨胀的情况下相似比通常为0.50~0.90的范围。对应于胶条的耳部的厚度的、辊筒14A和辊筒14B之间的距离间隙部分K1,相比对应于胶条本体的厚度的、辊筒14A和辊筒14B的距离间隙部分K2 更小。

[0164] 即,在上、下模辊14A、14B中的一方或两方在直圆筒状的辊筒本体的周围表面上,

设有下凹的与所述胶条本体10A相应的下凹部分14a、14b。因此,通过模具辊14A、14B 间的间隙部分K1成形耳部10B,通过所述下凹部分14a、14b形成的间隙部分K2成形胶条本体10A。

[0165] 像这样,制造装置11首先使用挤出装置13,形成横向矩形薄片12,在模辊成形时不产生发热的条件下,将模具辊的形状转印于薄片。然后,形成了耳部的胶条12A通过自由辊18从模具辊14B剥离,加工成最终形状。因此提高了尺寸的精度以及稳定性,不再需要在通常压延成形中为了宽度调整而必需的刀切作业等等,能够提高制造效率。此外,能够减轻耳部10B的厚度T2的偏差,能够制造高品质的胶条10。

[0166] 另外,为此,优选将挤出模头13B中的所述挤出口16的开口高度HA1设为所述胶条厚度T1的2~7倍,且将所述挤出口16的开口宽度WA1设为所述胶条宽度W0的0.7~1.0 倍。

[0167] 当所述开口高度HA1超过T1的7倍、以及开口宽度WA1小于W0的0.7倍时,则模辊成形的加工率过大,胶条10的品质及精度下降。尤其是宽度的精度变得不稳定,必须通过刀切维持宽度的精度。此外,当所述开口高度HA1小于T1的2倍时,为了得到1.0mm 以下的胶条10,挤出时的薄片厚度变薄,因此挤出压力变高,结果尺寸变得不稳定。另一方面,开口宽度WA1超过W0的1倍的话,加工率反而变得过小,胶条10的切断成为问题,尺寸稳定性也下降。

[0168] 另外,所述成形工序、剥离工序中使用的模辊以及自由辊优选经过脱模处理。脱模处理可采用例如,将辊筒表面氮化(自由基氮化,佳纳克(Kanuc)处理),形成Cr-N涂层(硬度Hv:200~800,膜厚度:25~500 μ m)的方法,或者硬质铬中含浸有特氟隆(注册商标)的涂层(硬度Hv:800~1000,膜厚度:25~1000 μ m),类金刚石碳(DLC)涂覆(硬度Hv:2000~7000,膜厚度:0.2~3.0 μ m),特氟隆(注册商标)涂覆(硬度Hv:100~500 度:0.1~0.5 μ m)等现有的技术。

[0169] <热塑性弹性体组合物的制造方法>

[0170] 热塑性弹性体组合物可以使用常规公知的方法制造。例如,以规定的混合比例称量所述各材料后,使用开炼机、本伯里密炼机等橡胶混炼装置,在100~250℃通过5~60分钟的混炼,可以获得热塑性弹性体组合物的颗粒。

[0171] <内衬层的制造>

[0172] 本发明的内衬层为如胶条本体10A相互重叠状卷绕带状的胶条10所形成。如图5(a)所示,在圆筒转鼓D上邻接的胶条10,随着该胶条本体10A在例如3mm~38mm的范围内相互重叠地、卷绕螺旋状的依次卷成,形成内衬层。此处,胶条10卷绕时,如图5(b)中末端的放大显示所示,邻接的胶条间形成高低差,但由于其耳部凹凸高低差d得到了缓和。另一方面,如图7所示,使用常规的截面为长方形没有耳部的胶条时的凹凸高低差d0,约为使用具有耳部的胶条时的凹凸的2倍。

[0173] 像这样,使用具有耳部的胶条时,容易接近内衬层所要求的完成截面形状。而且能够得到平滑的轮廓形状,防止硫化后的表面损伤的产生。另一方面,可以通过与常规的相同厚度的胶条大致相同的程度的卷绕次数形成内衬层,能够抑制生产效率的下降和空气残留的发生。

[0174] <充气轮胎的制造方法>

[0175] 本发明的充气轮胎可以使用通常的制造方法。使用图6中积层体PL制造胶条,用上述的方法制造内衬层。可以通过将所述内衬层应用于充气轮胎1的生胎,与其他部件一起硫化成形而制造。将积层体PL配置于生胎时,作为积层体PL的第2层的SIS层形成的 PL2或SIB

层形成的PL3以与胎体帘布层C连接的方式朝向轮胎半径方向外侧配置。像这样配置时,轮胎硫化工序中,可以提高SIS层形成的PL2或SIB层形成的PL3与胎体帘布层C的粘合强度。得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0176] <内衬层的配置状态>

[0177] 本发明的硫化轮胎中,积层体形成的内衬层的配置状态如图6所示。图6(a)中,积层体PL由含有含SIBS的热塑性弹性体组合物的第1层(以下,也记做SIBS层)形成的PL1及SIS层形成的第2层PL2所构成。该积层体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果SIS层形成的PL2以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高SIS层形成的PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0178] 图6(b)中,积层体PL由作为第1层的SIBS层形成的PL1以及作为第2层的SIB层形成的PL3构成。该积层体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果SIB层形成的PL3面以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高SIB层形成的PL3与胎体C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0179] 图6(c)中,积层体PL由作为第1层的SIBS层形成的PL1、作为第2层的SIS层形成的PL2以及SIB层形成的PL3按所述顺序积层而构成。该积层体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果SIB层形成的PL3面以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高SIB层形成的PL3与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0180] 图6(d)中,积层体PL由作为第1层的SIBS层形成的PL1、作为第2层的SIB层形成的PL3以及SIS层形成的PL2按所述顺序积层而构成。该积层体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果SIS层形成的PL2面以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高SIS层形成的PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0181] [实施方式2]

[0182] 本发明的一种实施方式中,内衬层用胶条为,用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、与完成截面形状相近的形状的轮胎内衬层;该胶条由含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物60~99.9质量%和苯乙烯-马来酸酐共聚物0.5~40质量%的热塑性弹性体组合物所形成的第1层,和含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的热塑性弹性体组合物所形成第2层的积层体所构成的,所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05~1.0mm,所述耳部的厚度(T2)较所述胶条本体的厚度(T1)薄,耳部的宽度(W2)为0.5~5.0mm。以下,对该胶条、该胶条的制造方法、使用该胶条的充气轮胎,及该充气轮胎的制造方法进行说明。

[0183] <轮胎的结构>

[0184] 本实施方式中,充气轮胎可以具有与实施方式1同样的构造。

[0185] <胶条>

[0186] 本实施方式中,胶条可以具有与实施方式1同样的形状。

[0187] 另外,耳部10B的宽度(W2),为使转鼓上卷绕的表面上形成的凹凸起伏平滑,优选为0.5mm~5.0mm的范围,并且(W2×2)的数值优选为(W0×0.5)的数值以下。

[0188] <积层体>

[0189] 本发明中,内衬层通过将缎带状的胶条卷绕在转鼓上而制造,上述胶条使用积层体。在这里积层体由含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS)和苯乙烯-马来酸酐共聚物的热塑性弹性体形成的第1层,及含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)的热塑性弹性体组合物形成的第2层所形成。通过采用该积层体的宽度方向的两侧形成有耳部的胶条所制造的内衬层,可以减小表面的凹凸起伏使其平滑,解决传统的凹凸大所引起的空气积存等问题。

[0190] <第1层>

[0191] 所述第1层由含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS) 60~99.5质量%和苯乙烯-马来酸酐共聚物(以下,也记做“SMA”。) 0.5~40质量%的热塑性弹性体组合物形成。

[0192] 所述热塑性弹性体组合物,通过在SIBS中混合SMA,保持空气遮断性的同时,可以提高与橡胶的硫化粘结性。

[0193] 本实施方式中,SIBS可以使用与实施方式1同样的物质。

[0194] <苯乙烯-马来酸酐共聚物>

[0195] 本说明书中,苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)包括如下所述概念:苯乙烯-马来酸酐共聚物基础树脂(以下,也记做SMA基础树脂),苯乙烯-马来酸酐共聚物基础树脂经酯化得到的具有单酯基以及一元羧酸基的苯乙烯-马来酸酐共聚物的酯树脂(以下,也记做 SMA酯树脂),以及苯乙烯-马来酸酐共聚物基础树脂溶解于铵盐而成的、含有苯乙烯-马来酸酐共聚物铵盐水溶液(以下,也记做SMA树脂铵盐水溶液)

[0196] 苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)可以作为分散、乳化过程中的高分子表面活性剂、高功能性交联剂被使用,其与橡胶的硫化粘合性非常优良。此外,因可以给橡胶提供润湿性,粘着效果优良。

[0197] 热塑性弹性体组合物的聚合物成分中,SMA的含量为0.5~40质量%。SMA的含量为0.5质量%以上的话,可以获得与所述第2层的粘结性优异的内衬层。此外SMA的含量为40质量%以下的话,可以获得具有优异的耐空气透过性和耐久性的内衬层。聚合物成分中的SMA的含量更优选为2~30质量%。

[0198] (苯乙烯-马来酸酐共聚物基础树脂)

[0199] 本发明的一个实施方式中,从未硫化粘附性以及硫化后粘合性方面出发,SMA优选含有SMA基础树脂。

[0200] SMA基础树脂,从高软化点以及高热稳定性的角度出发,优选苯乙烯成分/马来酸酐成分的摩尔比为50/50~90/10。SMA基础树脂从硫化后粘结性及流动性的角度出发,优选重均分子量为4,000~20,000。进一步地,重均分子量更优选为5,000~15,000。

[0201] SMA基础树脂从未硫化粘附性的角度出发,苯乙烯-马来酸酐共聚物中的马来酸酐成分的酸值优选为50~600。进一步地,马来酸酐成分的酸值更优选为95~500。

[0202] (苯乙烯-马来酸酐共聚物的酯树脂)

[0203] 本发明的一个实施方式中,苯乙烯-马来酸酐共聚物优选含有苯乙烯-马来酸酐共聚物基础树脂经酯化得到的、具有单酯基以及一元羧酸基的苯乙烯-马来酸酐共聚物的酯树脂(以下,也记做SMA酯树脂)。

[0204] SMA酯树脂具有硫化粘合性优异的特性。因此,通过在SIBS中混合SMA酯树脂,可以获得与橡胶层的硫化粘合性优异的内衬层用热塑性弹性体组合物。SMA酯树脂从硫化粘合性的角度出发,优选苯乙烯成分/马来酸酐成分的摩尔比为50/50~90/10。

[0205] SMA酯树脂从硫化后粘合性及流动性的角度出发,优选重均分子量为5,000~12,000。进一步地,重均分子量更优选为6,000~11,000。SMA酯树脂从与未硫化橡胶的粘附性的角度出发,优选马来酸酐成分的酸值为50~400。进一步地,马来酸酐成分的酸值更优选为95~290。

[0206] SMA酯树脂,例如可以通过向反应容器中导入基础树脂和醇,在惰性气氛下加热搅拌制造。

[0207] (苯乙烯-马来酸酐共聚物铵盐水溶液)

[0208] 本发明中,苯乙烯-马来酸酐共聚物,优选含有SMA基础树脂溶解于铵盐得到的、苯乙烯-马来酸酐共聚物铵盐水溶液(以下,也记做SMA铵盐水溶液)。

[0209] SMA铵盐水溶液具有润湿性优良的特性。因此,通过在SIBS中混合SMA铵盐水溶液,可以获得粘附性优异的内衬层用热塑性弹性体组合物。

[0210] SMA铵盐水溶液,从与未硫化橡胶的粘附性和成形加工性的角度出发,优选固形成分浓度为10.0~45.0%。SMA铵盐水溶液从粘附性的角度出发,优选pH为8.0~9.5。SMA铵盐水溶液,例如可以向反应容器中加入水,剧烈搅拌同时加入基础树脂,慢慢地加入氢氧化铵发生放热反应;之后,将其加热至预定的温度,持续搅拌至溶解完成进行制造。

[0211] <热塑性弹性体组合物的添加剂>

[0212] 本发明的一种实施方式中,热塑性弹性体组合物可以混合与实施方式1同样的添加剂。

[0213] <第1层的厚度>

[0214] 含有SIBS及SMA的热塑性弹性体组合物形成的第1层的厚度优选为0.05~0.6mm。第1层的厚度不足0.05mm的话,内衬层使用积层体的生胎进行硫化时,则可能出现第1层在加压压力下破裂、得到的轮胎发生漏气现象。另一方面,第1层的厚度超过0.6mm的话,轮胎重量增加,燃油经济性降低。第1层的厚度进一步优选为0.05~0.4mm。第1层可以通过将含SIBS的热塑性弹性体组合物挤出成形、压延成形等将热塑性树脂、热塑性弹性体制为薄片的通常方法制为薄片而得到。

[0215] <第2层>

[0216] 所述第2层含有含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)的热塑性弹性体组合物。

[0217] 本实施方式中,SIS可以使用与实施方式1同样的物质。

[0218] 第2层的厚度为0.4mm以下,优选为0.01mm~0.3mm。第2层的厚度不足0.01mm的话,内衬层使用积层体的生胎进行硫化时,则可能会发生第2层在加压压力下破裂、硫化粘合力降低。另一方面,第2层厚度超过0.4mm的话,则轮胎重量增加,燃油经济性下降。第2层的厚度进一步优选为0.01~0.3mm。

[0219] <胶条的制造方法>

[0220] 本实施方式中,胶条的制造方法可以使用与实施方式1同样的方法。

[0221] <热塑性弹性体组合物的制造方法>

[0222] 本发明的弹性体组合物可以使用常规公知的方法制造。以规定的混合比例称量所述各材料后,使用开炼机、本伯里密炼机等橡胶混炼装置,在100~250℃进行5~60分钟的混炼。

[0223] 例如、通过将SIBS、SMA、SMA基础树脂、SMA酯树脂、SMA铵盐水溶液、及根据需要的各种添加剂投入双轴挤出机,在约100~250℃、50~300rpm的条件下混炼,获得动态交联这些各种成分的热塑性弹性体组合物的颗粒。

[0224] 双轴挤出机中,以热塑性弹性体组合物SIBS为基质相,分散有橡胶成分的岛相。进一步地,双轴挤出机中橡胶成分和添加剂组分反应,作为岛相的橡胶成分发生交联反应。橡胶成分在双轴挤出机中发生动态的交联(动态交联)。双轴挤出机中橡胶成分即使发生交联,因体系基质相为热塑性弹性体成分所形成,体系总体的剪切粘度较低,也可以进行挤出加工。

[0225] 双轴挤出机中得到的动态交联的聚合物组合物颗粒,虽然橡胶成分发生交联,但基质相的热塑性弹性体成分保持了可塑性,其维持着整个体系的可塑性。因此所述聚合物组合物在T型模头挤出中显示了可塑性,所以可以成形为薄片状。

[0226] 进一步地动态交联的热塑性弹性体组合物的颗粒因橡胶成分发生交联,所以将使用该颗粒制作的热塑性弹性体层适用于内衬层而制造充气轮胎时,即使加热充气轮胎,也可以防止内衬层的热塑性弹性体组合物侵入胎体层。

[0227] <内衬层的成形>

[0228] 本实施方式中,内衬层的成形可以使用与实施方式1同样的方法。

[0229] <充气轮胎的制造方法>

[0230] 本实施方式中,充气轮胎的制造方法可以使用与实施方式1同样的方法。

[0231] <内衬层的配置状态>

[0232] 本发明的硫化轮胎中,积层体形成的内衬层的配置状态如图6(a)所示。图6(a)中,积层体PL由含有SIBS及SMA的热塑性弹性体组合物形成的第1层PL1,及含SIS的热塑性弹性体组合物形成的第2层PL2构成。该积层体PL适用于充气轮胎的内衬层时,作为第2层的PL2以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而具有优异的耐空气透过性及耐久性。

[0233] [实施方式3]

[0234] 在本发明的一实施方式中,用于形成内衬层的胶条为,用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、与完成截面形状相近的形状的轮胎用内衬层;所述胶条由相对于聚合物成分 100质量份,含有硫磺0.1质量份以上5质量份以下的聚合物组合物的聚合物薄片形成,该聚合物成分中含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物,以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分;所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05~1.0mm,所述耳部的厚度(T2)较所述胶条本体的厚度(T1)薄,耳部的宽

度(W2)为0.5~5.0mm。

[0235] 此外,本发明的其他的实施方式中,所述胶条由下述聚合物组合物的聚合物薄片形成的第1层和热塑性弹性体组合物形成的第2层构成,所述聚合物组合物中,相对于聚合物成分100质量份,含有硫磺0.1质量份以上5质量份以下,所述聚合物成分含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物,以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分。

[0236] 以下,对该胶条、该胶条的制造方法、使用该胶条的充气轮胎,及该充气轮胎的制造方法进行说明。

[0237] <轮胎的构造>

[0238] 本实施方式中,充气轮胎可以具有与实施方式1同样的构造。

[0239] <胶条的形状>

[0240] 本实施方式中,胶条可以具有与实施方式1同样的形状。

[0241] 另外,耳部10B的宽度(W2),为使转鼓上卷绕的表面上形成的凹凸起伏平滑,优选为0.5mm~5.0mm的范围,并且(W2×2)的数值优选为(W0×0.5)的数值以下。

[0242] <胶条:聚合物薄片>

[0243] 本发明的胶条由相对于聚合物成分100质量份,含有硫磺0.1质量份以上5质量份以下的聚合物组合物形成,该聚合物成分中含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三共聚物,以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分。

[0244] 聚合物组合物含有SIBS、橡胶成分及硫磺。在SIBS中添加橡胶成分及硫磺后加热混合时,加热混合中橡胶成分和硫磺发生硫化反应,形成以SIBS为基质(海)、以橡胶成分为岛的海岛结构。

[0245] 具有海岛结构的聚合物组合物,具有由SIBS形成的基质相所提供的耐空气透过性。进一步地,形成岛相的橡胶成分具有与含有橡胶成分的邻接部件的硫化前粘附性,同时因为加热混合中也可以与邻接部件的橡胶成分发生硫化反应,也具有与邻接部件的硫化粘合性。因此,该聚合物组合物所形成的聚合物薄片可以在耐空气透过性优异的同时,具有与邻接部件的硫化前粘附性及硫化粘合性。

[0246] (苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物)

[0247] 本实施方式中,SIBS可以使用与实施方式1同样的物质。

[0248] SIBS的含量为聚合物组合物的聚合物成分中的5质量%以上40质量%以下。SIBS的含量不足5质量%的话,聚合物薄片的耐空气透过性可能会降低。另一方面,SIBS的含量超过40质量%的话,可能无法充分具备与邻接部件的硫化粘合力。SIBS的含量,从确保耐空气透过性的角度出发,优选为聚合物成分中的10质量%以上30质量%以下。

[0249] (橡胶成分)

[0250] 构成内衬层用聚合物薄片的聚合物组合物含有橡胶成分。橡胶成分可以为聚合物组合物提供与含有橡胶成分的邻接部件的硫化前粘附性。进一步地,通过与硫磺的硫化反应,可以为聚合物组合物提供与胎体或隔离胶等邻接部件的硫化粘合性。橡胶成分含有从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶构成的组中任选至少1种,其中从断裂强度及粘合性的角度出发,优选含有天然橡胶。

[0251] 橡胶成分的含量为聚合物组合物的聚合物成分中的60质量%以上95质量%以下。橡胶成分的含量不足60质量%的话,因聚合物组合物的粘度增高挤出加工性恶化,制作聚合物薄片时,可能会无法将薄片制薄。另一方面,橡胶成分的含量超过95质量%的话,薄片的耐空气透过性可能会降低。橡胶成分的含量从硫化前粘附性及硫化粘合性的角度出发,优选为聚合物成分中的70质量%以上90质量%以下。

[0252] (硫磺)

[0253] 聚合物组合物可以使用通常所使用的硫磺。其中优选使用不溶性硫磺。此处不溶性硫磺是指天然硫磺 S_8 经加热、急速冷却,所形成的 S_x ($x=10$ 万~30万)的高分子量化的硫磺。通过使用不溶性硫磺,通常可以防止使用硫磺作为橡胶硫化剂的情况时发生的喷霜。

[0254] 硫磺的含量,相对于聚合物成分100质量份,为0.1质量份以上5质量份以下。硫磺的含量不足0.1质量份的话,无法获得橡胶成分的硫化效果。另一方面,硫磺的含量超过5质量份的话,聚合物组合物的硬度提高,用于内衬层的情况下充气轮胎的耐久性能可能会降低。硫磺的含量,进一步地优选0.3质量份以上3.0质量份以下。

[0255] (聚合物组合物的添加剂)

[0256] 构成胶条的聚合物组合物可以含有硬脂酸、氧化锌、防老剂、硫化促进剂等添加剂。硬脂酸具有充当橡胶成分的硫化助剂的功能。硬脂酸的含量,相对于聚合物成分100质量份,优选为1质量份以上5质量份以下。硬脂酸的含量不足1质量份的话,无法获得其作为硫化助剂的效果。另一方面,硬脂酸的含量超过5质量份的话,聚合物组合物的粘度降低,破坏强度可能会降低,因此并不优选。硬脂酸的含量,进一步地优选为1质量份以上4质量份以下。

[0257] 氧化锌具有作为橡胶成分的硫化助剂的功能。氧化锌的含量,相对于聚合物成分100质量份,优选为0.1质量份以上8质量份以下。氧化锌的含量不足0.1质量份的话,无法获得其硫化助剂的效果。另一方面,氧化锌的含量超过8质量份的话,聚合物组合物的硬度提高,内衬层使用聚合物薄片的情况下充气轮胎的耐久性能可能会降低。氧化锌的含量,进一步地优选为0.5质量份以上6质量份以下。

[0258] 防老剂具有防止被称为老化的氧化劣化、热劣化、臭氧劣化、疲劳劣化等一系列劣化的现象发生的功能。防老剂可以分为胺类或酚类形成的一次防老剂和硫磺化合物或亚磷酸酯类形成二次防老剂。一次防老剂具有向各种聚合物自由基提供氢原子以停止自动氧化链反应的功能,二次防老剂为通过将过氧化氢变为稳定的醇从而显示出稳定化作用的物质。

[0259] 作为防老剂,可以举例有胺类、酚类、咪唑类、磷类或硫脲类等。防老剂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。其中,优选使用N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺。

[0260] 防老剂的含量,相对于聚合物成分100质量份,优选为0.1质量份以上5质量份以下。防老剂的含量不足0.1质量份的话,无法获得防止老化的效果。另一方面,防老剂的含量超过5质量份的话,聚合物组合物发生喷霜现象。防老剂的含量,进一步地优选为0.3质量份以上4质量份以下。

[0261] 作为硫化促进剂,可以使用秋兰姆类、噻唑类、硫脲类、二硫代氨基甲酸盐类、胍类及次磺酰胺类等。上述硫化促进剂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。其中,优选使用二硫化二苯并噻唑。

[0262] 硫化促进剂的含量,相对于聚合物成分100质量份,优选为0.1质量份以上5质量份以下。硫化促进剂的含量不足0.1质量份的话,无法获得硫化促进效果。另一方面,硫化促进剂的含量超过5质量份的话,聚合物组合物的硬度提高,内衬层使用聚合物薄片的情况下,充气轮胎的耐久性能可能会降低。进一步地,聚合物组合物的原料费用上升。硫化促进剂的含量,进一步地优选为0.3质量份以上4质量份以下。

[0263] <胶条:积层体>

[0264] 本发明的一种实施方式中,胶条使用第1层和第2层的积层体。此处第1层可以使用与所述聚合物片实质相同的聚合物组合物,以苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS)为主体的聚合物组合物。

[0265] (第2层)

[0266] 积层体中的第2层由含有热塑性弹性体的热塑性弹性体组合物形成。该第2层的热塑性弹性体中,可以混合从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分。通过向热塑性弹性体中添加橡胶成分,可以提高其与第1层的硫化前粘着力及硫化粘合力。进一步地,可以提高其与胎体、隔离胶等邻接部件的硫化前粘着力以及硫化粘合力。

[0267] 作为热塑性弹性体,可以使用苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯·丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯·乙烯·丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯·丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物形成的组中所选择的至少1种。另外,也可以是这些热塑性弹性体的具有环氧基的环氧改性热塑性弹性体。

[0268] 特别地,优选使用苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)或环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物。

[0269] 本实施方式中,SIS可以使用与实施方式1同样的物质。

[0270] 本实施方式中,SIB可以使用与实施方式1同样的物质。

[0271] 环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(以下,也记做环氧化SBS),其硬链段为苯乙烯嵌段,软链段为丁二烯嵌段,其为将丁二烯嵌段中包含的不饱和双键部分环氧化后的热塑性弹性体。因环氧化SBS具有软链段,含有环氧化SBS的热塑性弹性体组合物易于与橡胶成分硫化粘合。因此,内衬层使用含有环氧化SBS的热塑性弹性体组合物时,因该聚合物积层体与例如形成胎体或隔离胶等的邻接橡胶的粘合性优良,可以获得防止气泡发生、耐久性优异的充气轮胎。

[0272] 环氧化SBS的分子量,从橡胶弹性及成形性的角度出发,优选基于GPC法的重均分子量为1万以上40万以下。重均分子量不足1万的话补强效果可能会降低,超过40万的话热塑性弹性体组合物的粘度可能会上升因此不够理想。

[0273] 环氧化SBS中的苯乙烯单元的含量,从粘附性、粘结性及橡胶弹性的角度出发,优选为10质量%以上30质量%以下。环氧化SBS的丁二烯单元与苯乙烯单元的摩尔比(丁二烯单元/苯乙烯单元)优选为90/10~70/30。环氧化SBS中的各嵌段的聚合度,从橡胶弹性和操作性的角度出发,丁二烯嵌段优选为500~5,000左右,此外苯乙烯嵌段优选为500~1,500左右。

[0274] 所述第2层中含有橡胶成分时,该橡胶成分,相对于热塑性弹性体及橡胶成分的合计量,橡胶成分优选为20质量%以上90质量%以下,更优选为30质量%以上80质量%以下。不足20质量%的话,第2层可能难以与胎体硫化粘合,超过90质量%的话,第2层可能与胎体层过度地硫化粘合。

[0275] 硫磺的含量相对于热塑性弹性体100质量份为0.1质量份以上5质量份以下。硫磺的含量不足0.1质量份的话,可能不发生交联反应。另一方面,硫磺的含量超过5质量份的话,可能会致使热塑性弹性体组合物的交联密度上升、粘度上升。硫黄的含量,进一步地优选0.3质量份以上3质量份以下。

[0276] <热塑性弹性体组合物的添加剂>

[0277] 聚合物弹性体组合物可以含有硬脂酸、氧化锌、防老剂、硫化促进剂等添加剂。这些的添加剂可以采用与第1层同样的混合。

[0278] <胶条的制造装置>

[0279] 本实施方式中,胶条可以使用与实施方式1同样的胶条的制造装置11制造。

[0280] <胶条的制造方法>

[0281] (聚合物薄片或积层体的制作)

[0282] 本发明的内衬层用胶条可以使用以下的方法制造。将各配合剂投入双轴挤出机,在约 150~280℃、50~300rpm的条件下混炼,得到SIBS、橡胶成分、硫黄及根据需要的各种添加剂动态交联的聚合物组合物的颗粒。将得到的颗粒投入T型挤出机,获得聚合物组合物形成的薄片状的聚合物薄片(或第1层)、及热塑性弹性体组合物形成的薄片状的第2层。

[0283] 双轴挤出机中,以热塑性弹性体SIBS为基质相,橡胶成分分散为岛相。进一步地,双轴挤出机中橡胶成分和添加剂成分反应,作为岛相的橡胶成分发生交联反应。橡胶成分因在双轴挤出机中动态地交联反应形成所谓动态交联。双轴挤出机中橡胶成分即使发生交联,因体系基质相为热塑性弹性体成分所形成,体系总体的剪切粘度较低,也可以进行挤出加工。

[0284] 双轴挤出机中得到的动态交联的聚合物组合物颗粒,虽然橡胶成分发生交联,但基质相的热塑性弹性体成分保持了可塑性,起到了使聚合物组合物总体产生可塑性的作用。因此所述聚合物组合物在T型模头挤出中显示了可塑性,所以可以成形为薄片状。

[0285] 进一步地动态交联的聚合物组合物的颗粒因橡胶成分发生交联,所以将使用该颗粒制作的聚合物薄片应用到内衬层而制造充气轮胎时,即使加热充气轮胎,也可以防止内衬层的聚合物组合物侵入胎体层。

[0286] 积层体构成胶条时,贴合第1层和第2层。此处第1层可以使用聚合物薄片。此外,将聚合物组合物及热塑性弹性体组合物各自的颗粒经层压挤出(lamination extrusion)或共挤出等的积层挤出可以得到形成积层体的缎带状薄片。此后制造在薄片的宽度方向两端形成有规定形状的耳部的胶条。

[0287] <内衬层的成形>

[0288] 本实施方式中,内衬层可以使用与实施方式1同样的方法成形。

[0289] <充气轮胎的制造方法>

[0290] 本实施方式中,充气轮胎可以使用与实施方式1同样的方法制造。

[0291] <内衬层的配置状态>

[0292] 本发明的硫化轮胎中,由积层体形成的内衬层的配置状态如图6所示。图6(a)中,积层体PL由含有聚合物组合物的第1层形成的PL1及含有热塑性弹性体组合物的第2层形成的PL2构成。将该积层体PL应用到充气轮胎的内衬层时,第2层PL2以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置的话,则轮胎的硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性及耐久性。

[0293] [实施方式4]

[0294] 本发明的一种实施方式中,用于形成内衬层的胶条为,用于以螺旋状卷绕在圆筒转鼓上而形成的、与完成截面形状相近的形状的轮胎用内衬层;该胶条由配置于轮胎内侧的第1层和与胎体邻接配置的第2层构成,所述第1层及第2层中至少任意一层为含有由异丁烯系嵌段共聚物的至少一个嵌段与 β -蒎烯共聚而成的异丁烯系改性共聚物的弹性体组合物,所述异丁烯系嵌段共聚物由异丁烯为主体的聚合物嵌段(A)和芳香族乙烯基系化合物为主体的聚合物嵌段(B)形成;所述胶条具有胶条本体及配置于其两侧的耳部、所述胶条本体的厚度(T1)为0.05~1.0mm,所述耳部的厚度(T2)较所述胶条本体的厚度(T1)薄,耳部的宽度(W2)为0.5~5.0mm。以下,对该胶条、该胶条的制造方法、使用该胶条的充气轮胎,及该充气轮胎的制造方法进行说明。

[0295] <轮胎的构造>

[0296] 本实施方式中,充气轮胎可以具有与实施方式1同样的构造。

[0297] <胶条>

[0298] 本实施方式中,胶条可以具有与实施方式1同样的形状。

[0299] <聚合物积层体>

[0300] 本发明中内衬层由配置于轮胎内侧的第1层和配置成与所述胎体帘布层的橡胶层相接的第2层所构成。并且第1层及第2层的弹性体组合物中的至少任意一层含有异丁烯系改性共聚物。

[0301] <第1层>

[0302] 本发明中,内衬层的第1层所使用的弹性体组合物的弹性体成分由单独的异丁烯系改性共聚物或其与其他的弹性体成分的混合物构成。

[0303] 异丁烯系改性共聚物占弹性体成分总体的10~100质量%,优选为30~100质量%的范围。异丁烯系改性共聚物不足10质量%时,与第2层的硫化粘合力可能会降低。

[0304] (异丁烯系改性共聚物)

[0305] 本发明中,异丁烯系改性共聚物是指以异丁烯为主体的聚合物嵌段(A)和以芳香族乙烯基系化合物为主体的聚合物嵌段(B)所形成的异丁烯系改性共聚物,至少一种嵌段为含有 β -蒎烯的无规聚合物。

[0306] 以异丁烯为主成分的聚合物嵌段(A)为来自异丁烯的单元占80重量%以上的软链段构成的聚合物嵌段。该聚合物嵌段,作为单体成分,可以使用脂肪族烯类、二烯类、乙烯基醚类、硅烷类、乙烯基吡啶、茚烯等。

[0307] 另一方面,以芳香族乙烯基系化合物为主体的聚合物嵌段(B)为来自芳香族乙烯基系化合物的单元占80重量%以上的软链段构成的聚合物嵌段。

[0308] 作为芳香族乙烯基系化合物,可以举例如,苯乙烯、甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -

甲基苯乙烯、2,6-二甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -甲基邻甲基苯乙烯、 α -甲基间甲基苯乙烯、 α -甲基对甲基苯乙烯、 β -甲基邻甲基苯乙烯、 β -甲基间甲基苯乙烯、 β -甲基对甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、 α -甲基-2,6-二甲基苯乙烯、 α -甲基-2,4-二甲基苯乙烯、 β -甲基-2,6-二甲基苯乙烯、 β -甲基-2,4-二甲基苯乙烯、氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、 α -氯代邻氯苯乙烯、 α -氯代间氯苯乙烯、 α -氯代对氯苯乙烯、 β -氯代邻氯苯乙烯、 β -氯代间氯苯乙烯、 β -氯代对氯苯乙烯、2,4,6-三氯苯乙烯、 α -氯-2,6-二氯苯乙烯、 α -氯-2,4-二氯苯乙烯、 β -氯-2,6-二氯苯乙烯、 β -氯-2,4-二氯苯乙烯、叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、溴甲基苯乙烯等等。特别地从成本的角度出发,优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。

[0309] 本发明的异丁烯系改性共聚物为聚合物嵌段(A)、(B)之中至少一种嵌段与 β -蒎烯无规共聚。从低温特性的角度出发优选与以芳香族乙烯基系化合物为主体的聚合物嵌段(B)进行共聚。

[0310] 另一方面,从粘结性的角度出发,优选与以异丁烯为主体的聚合物嵌段(A)进行共聚。这种情况下, β -蒎烯的含量优选为异丁烯系改性共聚物的0.5~25重量%,进一步优选为2~25重量%。 β -蒎烯的含量不足0.5重量%的情况下粘合性不够充分,超过25重量%的话会变脆,橡胶弹性趋于降低。

[0311] 本发明的异丁烯系改性共聚物的构造没有特别制限,可以选择任何一种具有直链状、分歧状、星状的分子链构造的嵌段共聚物、三嵌段共聚物,多嵌段共聚物等。从性能平衡及成形加工性的角度出发,可以采用聚合物嵌段(A)、(B)的二嵌段共聚物((A)-(B))、三嵌段共聚物((B)-(A)-(B))的构造。为获得所期望的物理性能·成形加工性,可以将这些化合物各自单独或2种以上组合使用。

[0312] 此外异丁烯系改性共聚物的分子量,从流动性、成形加工性、橡胶弹性等方面出发,优选基于GPC测定得到的重均分子量为30,000~300,000,特别优选为30,000~150,000。重均分子量较30,000低时,倾向于不能充分地显示机械物理性能,另一方面超过300,000时,流动性、加工性倾向于恶化。进一步地,从加工稳定性的角度出发,优选异丁烯系改性共聚物的分子量分布的数值(重均分子量/数均分子量)为1.3以下。

[0313] <异丁烯系改性共聚物的制造方法>

[0314] 异丁烯系改性共聚物的制造方法,可为例如日本专利特开2010-195969号公报所公开的。例如,可以在如下的通式(1)表示的聚合引发剂的存在下,聚合所述单体成分制造。

[0315] $(CR^1R^2X)_nR^3$ (1)

[0316] (式中X为卤素原子、选自碳原子数1~6的烷氧基或酰氧基的取代基, R^1 、 R^2 分别为氢原子或碳原子数1~6的1价烃基, R^1 、 R^2 相同或不相同均可, R^3 为一价或多价的芳香族烃基或者一价或多价的脂肪族烃基,n表示1~6的自然数。)

[0317] 所述通式(1)所表示的化合物作为引发剂,其在路易斯酸等的存在下生成碳阳离子,成为阳离子聚合的起点。作为所述通式(1)的化合物的例子,有双(1-氯-1-甲基乙基)苯 $[C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2]$ 、三(1-氯-1-甲基乙基)苯 $[(C(CH_3)_2Cl)_3C_6H_3]$ 。

[0318] 制造异丁烯系改性共聚物时,进一步地,也可以与路易斯酸催化剂共存。作为路易斯酸,其为可以用于阳离子聚合的物质,可以使用例如 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 BCl_3 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 等的金属卤化物; Et_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 等的有机金属卤化物。所述路易斯酸,可以

使用相对于通式(1)所示的化合物的0.1~100摩尔当量。

[0319] 此外,制造异丁烯系改性共聚物时,也可以与电子供体成分共存。该电子供与体的成分,有例如吡啶类、胺类、酰胺类或亚砷类。

[0320] 异丁烯系改性共聚物的聚合可以在有机溶剂中进行,在这里有机溶剂可以使用不阻碍阳离子聚合的物质。例如可以使用一氯甲烷、二氯甲烷、氯仿、一氯乙烷、二氯乙烷等的卤代烃,苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等的烷基苯类,乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷等的直链式脂肪族烃类,2-甲基丙烷、2-甲基丁烷等的支化式脂肪族烃类,环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷等的环式脂肪族烃类等。

[0321] 所述有机溶剂的量,从调整生成的共聚物溶液的粘度及放热性的角度出发,应调整共聚物的浓度为5~40质量%。另外共聚反应优选在-20℃~-70℃的范围。

[0322] (与弹性体成分的混合)

[0323] 作为所述弹性体成分,适合使用热塑性弹性体、特别是苯乙烯系热塑性弹性体。此处,苯乙烯系热塑性弹性体是指含有苯乙烯嵌段作为硬链段的共聚物。例如有,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物(SIB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)、苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-乙烯·乙炔·丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)、苯乙烯-丁二烯·丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBBS)。

[0324] 此外,苯乙烯系热塑性弹性体的分子结构中也可以具有环氧基,例如可以使用大赛璐(ダイセル)化学工业株式会社制EPOFRIEND A1020(重均分子量10万,环氧当量500)环氧改性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(环氧化SBS)。另外苯乙烯系热塑性弹性体之中,适合使用苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物。

[0325] 作为第1层的弹性体成分可以混合橡胶成分。通过橡胶成分的混合,提供了与邻接的胎体帘布层的未硫化状态的粘附性,通过硫化可以提高与胎体帘布层或隔离胶的硫化粘结性。

[0326] 橡胶成分优选含有天然橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种。橡胶成分的混合量,相对于热塑性弹性体成分100质量份,优选为5~20 质量%的范围。

[0327] 第1层的厚度为0.05~0.6mm。第1层的厚度不足0.05mm的话,将应用有聚合物积层体的内衬层的生胎进行硫化时,则有可能第1层在加压压力下破裂、所得的轮胎发生漏气现象。另一方面,第1层的厚度超过0.6mm的话,轮胎重量增加,燃油经济性降低。

[0328] <第2层>

[0329] 本发明中,内衬层的第2层所使用的弹性体组合物的弹性体成分由异丁烯系改性共聚物或其与分的混合物构成。

[0330] 异丁烯系改性共聚物占弹性体成分总体的5~80质量%,优选为10~60质量%的范围。异丁烯系改性共聚物不足5质量%时,其与第1层的硫化粘合力可能降低,超过80质量%的话,其与胎体帘布层的硫化粘合可能会降低。

[0331] 作为第2层所使用弹性体组合物的弹性体成分,适合使用热塑性弹性体、特别苯乙烯系热塑性弹性体。作为苯乙烯系热塑性弹性体有例如,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物(SIB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯

乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)、苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-乙烯·乙炔·丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)、苯乙烯-丁二烯·丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBBS)。

[0332] 特别地,优选为含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)中的至少任意一种的热塑性弹性体组合物。

[0333] 第2层使用的所述苯乙烯系热塑性弹性体之中,特别地,适合使用SIS及SIB。

[0334] 本实施方式中,SIS及SIB可以使用与实施方式1同样的物质。

[0335] 第2层的厚度优选为0.01mm~0.3mm。此处所谓第2层的厚度,例如,第2层仅由SIS层、SIB等一层形成时,是指该厚度。另一方面,例如第2层包含SIS层及SIB层等时,是指这些层的合计厚度。

[0336] <增粘剂>

[0337] 本发明中,所述第1层及第2层的至少任意一层中,相对于弹性体成分100质量份,可以混合增粘剂0.1~100质量份。此处“增粘剂”是指,用于增进热塑性弹性体组合物的粘着性的添加剂,可举例有如下的增粘剂。

[0338] 典型的有C9石油树脂、C5石油树脂。此处C9石油树脂是指,将石脑油热分解,将得到乙烯、丙烯、丁二烯等有用的化合物除去后,剩下的C5~C9馏分(主要是C9馏分)在混合状态下直接聚合而得到的芳香族石油树脂。例如,商品名为ARKON P70、P90、P100、P125、P140、M90、M100、M115、M135(其均为荒川化学工业株式会社制造,软化点 70~145℃),此外I-MARV S100、S110、P100、P125、P140(其均为出光石油化学株式会社制造,芳香族共聚系氢化石油树脂,软化点100~140℃,重均分子量700~900,溴价 2.0~6.0g/100g),此外,Petcoal XL(东曹株式会社制造)。

[0339] 第2层配置于轮胎内侧的第1层与胎体帘布层之间,其被要求与这两者具有粘合性。所述增粘剂相对于第2层的热塑性弹性体100质量份,混合有0.1~100质量份,优选混合1~50质量份的范围。

[0340] <胶条的制造方法>

[0341] 本实施方式中,胶条的制造可以使用与实施方式1同样的方法。

[0342] <内衬层的成形>

[0343] 本实施方式中,内衬层的成形可以使用与实施方式1同样的方法。

[0344] <充气轮胎的制造方法>

[0345] 本实施方式中,充气轮胎的制造方法可以使用与实施方式1同样的方法。

[0346] <内衬层的配置状态>

[0347] 本发明的硫化轮胎中,积层体形成的内衬层的配置状态如图6所示。图6(a)中,积层体PL由第1层PL1及第2层PL2构成。将该积层体PL应用到充气轮胎的内衬层时,第2层PL2以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置的话,则轮胎的硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性及耐久性。

[0348] 实施例1

[0349] <胶条的材料>

[0350] 本发明的胶条制造中所使用的热塑性弹性体(SIB及SIBS)如下所述。

[0351] [SIBS]

[0352] 使用钟渊(カネカ)株式会社制造的“SIBSTAR(シブスター) 102T(肖氏A硬度25, 苯乙烯成分含量25质量%, 重均分子量:100,000)。

[0353] [SIBS和有机化处理粘土矿物的混合物]

[0354] 按照表1及表2所示混合方法, 将所述SIBS(Shibusuta(シブスター) SIBSTAR 102T)、有机化处理粘土矿物或无机粘土矿物在双轴挤出机(螺杆直径: $\phi 50\text{mm}$, L/D:30, 机筒温度:220℃)中颗粒化。

[0355] 此处有机化处理粘土矿物使用维乐斯株式会社(Pheoxs社)制造的BENRONE 34(ベントン34)。此处层状粘土矿物为锂皂石粘土矿物, 有机化合物为双十八烷基二甲基铵盐, 有机化合物的阳离子交换量为100meg/100g。另外无机粘土矿物使用KUNIMINE(クミネ)工业株式会社のKunipia(クニピア)F。

[0356] [SIS]

[0357] 使用科腾聚合物株式会社制造的D1161JP(苯乙烯成分含量15质量%、重均分子量:150,000)在双轴挤出机(螺杆直径: $\phi 50\text{mm}$, L/D:30, 机筒温度:220℃)中颗粒化。

[0358] <内衬层的制造方法>

[0359] 所述SIBS及SIS是将市场上出售的颗粒按照以下的混合方法与其他的添加剂相混合。使用图2以及图3所示的挤出机(螺杆直径: $\phi 80\text{mm}$, L/D:50, 模具间隙宽度:40mm, 机筒温度:220℃), 在螺杆转速80rpm、挤出速度约9m/分钟条件下, 将其挤出成缎带状薄片(厚度:0.3mm)。

[0360] 将其通过模辊14A、14B, 制造两端形成有规定形状的耳部的胶条12A。再者, 所述缎带状薄片12是使用所述挤出机, 通过将第1层与第2层的热塑性弹性体共挤出而制成积层体。然后, 经由自由辊19, 将所述胶条从所述模辊剥离, 得到如图4所示的截面构造的胶条12A。此处, 胶条10的宽度W0、厚度T1、耳部10B的宽度W2、耳部厚度T2如表1、表2所示。

[0361] <胶条(第1层, 第2层)的基本混合>

热塑性弹性体(注1)	100 质量份
------------	---------

有机化处理粘土矿物	变量
-----------	----

[0362]

硬脂酸(注2)	3 质量份
---------	-------

氧化锌(注3)	5 质量份
---------	-------

防老剂(注4)	1 质量份
---------	-------

[0363] 硫化促进剂(注5) 1 质量份

硫磺(注6)	0.5 质量份
--------	---------

[0364] (注1)热塑性弹性体使用所述SIBS及SIS。

[0365] (注2)硬脂酸:花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナックS30)”。

[0366] (注3)氧化锌:三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”。

[0367] (注4)防老剂:大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”(N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺)。

[0368] (注5) 硫化促进剂:大内新兴化学株式会社制的“Nocceler DM”(二-2-苯并噻唑二硫化物)。

[0369] (注6) 硫磺:鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫磺”。

[0370] <轮胎的制造>

[0371] 所述胶条,如图5所示,在转鼓上卷绕胶条,邻接的胶条相互重叠成形为很宽的薄片状,制造内衬层用的薄片。此处胶条的重叠宽度为3mm以上38mm以下。

[0372] 基于表1、表2的规格,使用胶条在转鼓上所成形的内衬层试验制造轮胎尺寸为195/65R15的充气轮胎。另外硫化是在170℃下进行20分钟的加压,不从硫化模具中取出,在100℃下冷却3分钟后,从硫化模具中取出。

[0373] 另外,实施例为形成有耳部的胶条的例子,比较例为不具备耳部的胶条的例子、或者第1层没有混合有机化处理粘土矿物的例子。

[0374] [表1]

[0375]

		实施例 1-1	实施例 1-2	实施例 1-3	实施例 1-4	实施例 1-5	实施例 1-6	实施例 1-7	实施例 1-8	实施例 1-9	实施例 1-10
		图 4(a)	图 4(b)	图 4(c)	图 4(d)	图 4(a)	图 4(b)	图 4(c)	图 4(d)	图 4(a)	图 4(a)
积层体	第 1 层										
	SIBS	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	有机化处理粘土矿物	0.5	0.5	0.5	0.5	25	25	25	25	0.1	50
	无机粘土矿物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	厚度[mm]	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
	SIS	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	厚度[mm]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	形状	图 4(a)	图 4(b)	图 4(c)	图 4(d)	图 4(a)	图 4(b)	图 4(c)	图 4(d)	图 4(a)	图 4(a)
条带	宽度 (W0)	40	10	40	20	40	10	40	20	40	40
	厚度 (T1)	0.6	0.05	1.0	0.3	0.6	0.05	1	0.3	0.6	0.6
	耳部宽度 (W2)	5	0.5	5	3	5	0.5	5	3	5	5
	耳部厚度 (T2)	0.3	0.02	0.5	0.02	0.3	0.02	0.5	0.02	0.3	0.3
评价	气泡有无	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	屈挠裂纹扩展指数	128	125	123	120	138	137	135	133	122	136
	滚动阻力指数	138	133	130	130	133	128	125	125	126	118
	静态空气压降低率 (%)	1.7	1.9	1.9	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8	2.1	1.4
	一致性 (指数)	121	120	120	121	125	124	125	124	118	117

[0376] [表2]

[0377]

积层体	第1层	SIBS 有机化处理粘土矿物 无机粘土矿物 厚度[mm]	第2层	SIS 厚度[mm]	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例
					1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
条带	形状	宽度 (W0) 厚度 (T1) 耳部宽度 (W2) 耳部厚度 (T2) 气泡有无 屈挠裂纹扩展指数 滚动阻力指数 静态空气压降低率 一致性 (指数)	长方形	20 40 0.3 5 - B	100	100	100	100	100	100	100	100
					25	-	-	-	-	0.05	0.05	70
					-	0.5	0.5	25	25	-	-	-
					0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
评价	形状	宽度 (W0) 厚度 (T1) 耳部宽度 (W2) 耳部厚度 (T2) 气泡有无 屈挠裂纹扩展指数 滚动阻力指数 静态空气压降低率 一致性 (指数)	长方形	20 40 0.3 5 - B	100	100	100	100	100	100	100	100
					0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
					图 4(a)	图 4(a)	图 4(b)	图 4(a)	图 4(b)	图 4(a)	图 4(b)	图 4(a)
					20	40	10	40	10	40	40	40
评价	形状	宽度 (W0) 厚度 (T1) 耳部宽度 (W2) 耳部厚度 (T2) 气泡有无 屈挠裂纹扩展指数 滚动阻力指数 静态空气压降低率 一致性 (指数)	长方形	20 40 0.3 5 - B	100	100	100	100	100	100	100	100
					0.3	0.6	0.05	0.6	0.05	0.6	0.6	0.6
					-	5	0.5	5	0.5	5	5	5
					-	0.3	0.02	0.3	0.02	0.3	0.3	0.3
评价	形状	宽度 (W0) 厚度 (T1) 耳部宽度 (W2) 耳部厚度 (T2) 气泡有无 屈挠裂纹扩展指数 滚动阻力指数 静态空气压降低率 一致性 (指数)	长方形	20 40 0.3 5 - B	100	113	110	120	121	103	100	100
					100	134	136	111	110	100	100	100
					2.0	2.7	2.7	2.3	2.3	2.4	2.5	1.8
					100	100	98	98	95	95	92	92

[0378] <轮胎的性能评价方法>

[0379] 表1的实施例及比较例的充气轮胎的性能评价按以下方法实施。

[0380] <气泡性能>

[0381] 从外观检查硫化后的轮胎内侧,按以下标准评价。

[0382] A:外观上,每个轮胎中直径5mm以下的气泡数为0个,且直径超过5mm的气泡数为0个的情况。

[0383] B:外观上,每个轮胎中直径5mm以下的气泡数为1~3个,且直径超过5mm的气泡数为0个的情况。

[0384] C:外观上,每个轮胎中直径5mm以下的气泡数为4个以上,且直径超过5mm的气泡数为1个以上的情况。

[0385] <屈挠裂纹扩展试验>

[0386] 屈挠裂纹扩展试验评价内衬层是否存在破裂或剥离。将试制轮胎组装在JIS规格轮辋 15×6JJ上,轮胎内压设定为比通常情况低的内压150kPa、在负荷600kg、速度100km/h、行驶距离20,000km的条件下观察轮胎的内部,测定裂纹、剥离的数量。以比较例1-1为基准,将各实施例、比较例的抗裂纹成长性基于如下式显示为指数。指数值越大,表示屈挠裂纹扩展越小。

[0387] (屈挠裂纹扩展指数) = (比较例1-1的裂纹数量) / (各实施例的裂纹数量) × 100

[0388] <滚动阻力指数>

[0389] 使用株式会社神户制钢所制造的滚动阻力试验机,将试制轮胎安装于JIS规格的轮辋 5×6JJ上,在负荷3.4kN、气压230kPa、速度80km/小时的条件下,室温(30℃)下行驶,测定滚动阻力。并且通过下述计算式,以比较例1-1作为基准值100,将实施例的滚动阻力变化率(%)用指数表示。并且,滚动阻力变化率越大,表示滚动阻力越小。

[0390] 滚动阻力指数 = (比较例1-1的滚动阻力/实施例的滚动阻力) × 100

[0391] <静态空气压降低率试验>

[0392] 将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,封入初期空气压300kPa,在室温下放置 90天,计算一个月的空气压下降率。数值越小,空气压越不易下降,越理想。

[0393] <轮胎一致性的评价>

[0394] 使用轮胎一致性试验机,依据JASO C607:2000的“汽车轮胎一致性试验方法”,测定径向力震动(RFV),以比较例1-1作为相对值100评价为指数。数值越大,表示一致性越好。测定条件为轮辋(8.0×17)、轮胎转动速度(60rpm)、气压(200kPa)、垂直负荷(4000kN)。

[0395] <轮胎的评价结果>

[0396] 表1中,实施例1-1~1-4为第1层的有机化处理粘土矿物为0.5质量份的事例,实施例 1-5~1-8为第1层的有机化处理粘土矿物为25质量份的事例,实施例1-9为第1层的有机化处理粘土矿物为0.1质量份的事例,实施例1-10为第1层的有机化处理粘土矿物为50 质量份的事例。进一步地,所述实施例1-1~1-10胶条的截面形状有改变。

[0397] 表2中,比较例1-1为未形成耳部的胶条的例子、比较例1-2~1-5为形成有耳部、第1层混合无机粘土矿物的事例。比较例1-6、1-7为形成有耳部、第1层混合0.05质量份的在规定范围之外的有机化处理粘土矿物的事例,比较例1-8、1-9为形成有耳部、第1层混合有70质量份的在规定范围之外的有机化处理粘土矿物的事例。

[0398] 从表1、表2的评价结果确认本发明的实施例在气泡、屈挠裂纹扩展试验、滚动阻力指数、静态气压降低率及一致性的结果中,任意一个均较比较例1-1综合性地更为优良。

[0399] 实施例2

[0400] <内衬层的制造>

[0401] 按照表3~6所示的混合方法,将各种配合剂投入双轴挤出机(螺杆直径:φ50mm, L/D: 30,机筒温度:220℃)进行颗粒化。使用图2以及图3所示的挤出机(螺杆直径:φ80mm, L/D:50,模具间隙宽度:40mm,机筒温度:220℃),在螺杆转速80rpm、挤出速度约9m/ 分钟的条件下,将其挤出为缎带状的薄片。并且通过模辊14A、14B,制造两端形成有规定形状的耳部的胶条12A。

[0402] 再者,所述缎带状薄片12是使用所述挤出机,通过将第1层与第2层的热塑性弹性

体共挤出而制成积层体。然后,经由自由辊18,将所述胶条从所述模辊剥离,得到如图4 所示的截面构造的胶条12A。此处,胶条10的宽度W0、厚度T1、耳部10B的宽度W2、耳部厚度T2如表3~表6所示。

[0403] [表3]

[0404]

	混合	实施例 2-1	实施例 2-2	实施例 2-3	实施例 2-4	实施例 2-5	实施例 2-6	实施例 2-7	实施例 2-8
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
第1层	SIBS(注 2)	95.5	80	60	99	99	95.5	80	99
	SMA 基础树脂(注 3)	0.5	20	40	0.5	0.5	0.5	20	0.5
	SMA 酯树脂(注 4)	-	-	-	0.5	-	-	-	0.5
	SMA 胺水溶液(注 5)	-	-	-	-	0.5	-	-	-
	硬脂酸(注 7)	3	3	3	3	3	3	3	3
	氧化锌(注 8)	5	5	5	5	5	5	5	5
	防老剂(注 9)	1	1	1	1	1	1	1	1
积层体	硫化促进剂(注 10)	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫磺(注 11)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	厚度 [mm]	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
第2层	SIS(注 12)	100	100	100	100	100	100	100	100
	厚度 [mm]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
形状		图 4(a)							
条带	宽度 (W0) [mm]	40	40	40	40	40	10	10	10
	厚度 (T1) [mm]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.05	0.05	0.05
	耳部宽度 (W2) [mm]	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.5	0.5	0.5
	耳部厚度 (T2) [mm]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.02	0.02	0.02
评价	气泡有无	A	A	A	A	A	A	A	A
	屈挠裂纹扩展指数	190	160	140	185	155	188	165	180
	滚动阻力指数	103	105	102	103	102	104	104	104
	静态空气压降低率 (%)	2.4	2.6	2.8	2.4	2.4	2.3	2.7	2.4
	一致性	121	122	122	123	122	121	122	123

[0405] [表4]

[0406]

	混合	实施例 2-9	实施例 2-10	实施例 2-11	实施例 2-12	实施例 2-13	实施例 2-14
第 1 层	SIBS(注 2)	95.5	80	99	95.5	80	99
	SMA 基础树脂(注 3)	0.5	20	0.5	0.5	20	0.5
	SMA 酯树脂(注 4)	-	-	0.5	-	-	0.5
	SMA 胺水溶液(注 5)	-	-	-	-	-	-
	硬脂酸(注 7)	3	3	3	3	3	3
	氧化锌(注 8)	5	5	5	5	5	5
	防老剂(注 9)	1	1	1	1	1	1
	硫化促进剂(注 10)	1	1	1	1	1	1
	硫磺(注 11)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	厚度 [mm]	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
第 2 层	SIS(注 12)	100	100	100	100	100	100
	厚度 [mm]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
形状		图 4(c)			图 4(d)		
条带	宽度 (W0) [mm]	40	40	40	20	20	20
	厚度 (T1) [mm]	1.0	1.0	1.0	0.3	0.3	0.3
	耳部宽度 (W2) [mm]	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0	3.0
	耳部厚度 (T2) [mm]	0.5	0.5	0.5	0.02	0.02	0.02
评价	气泡有无	A	A	A	A	A	A
	屈挠裂纹扩展指数	186	166	178	184	168	175
	滚动阻力指数	103	103	104	102	104	105
	静态空气压降低率 (%)	2.4	2.6	2.4	2.5	2.7	2.6

[0407] 表5]

[0408]

	混合	实施例 2-15	实施例 2-16	实施例 2-17	实施例 2-18	实施例 2-19
第1层	SIBS(注 2)	95.5	80	60	99	99
	SMA 基础树脂(注 3)	0.5	20	40	0.5	0.5
	SMA 酯树脂(注 4)	-	-	-	0.5	-
	SMA 胺水溶液(注 5)	-	-	-	-	0.5
	硬脂酸(注 7)	3	3	3	3	3
	氧化锌(注 8)	5	5	5	5	5
	防老剂(注 9)	1	1	1	1	1
	硫化促进剂(注 10)	1	1	1	1	1
	硫磺(注 11)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	厚度 [mm]	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
第2层	SIB(注 13)	100	100	100	100	100
	厚度 [mm]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	图 4(a)					
条带	形状					
	宽度 (W0) [mm]	40	40	40	40	40
	厚度 (T1) [mm]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	耳部宽度 (W2) [mm]	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	耳部厚度 (T2) [mm]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
评价	气泡有无	A	A	A	A	A
	屈挠裂纹扩展指数	189	155	140	181	150
	滚动阻力指数	103	105	102	102	102
	静态空气压降低率 (%)	2.4	2.5	2.6	2.6	2.6
	一致性	122	120	120	121	119

[0409]

[表6]

[0410]

	混合	比较例 2-1	比较例 2-2	比较例 2-3	比较例 2-4	比较例 2-5
第1层	IIR(注1)	100	-	-	-	-
	SIBS(注2)	-	95.5	100	50	50
	SMA 基础树脂(注3)	-	0.5	-	50	-
	SMA 酯树脂(注4)	-	-	-	-	50
	SMA 铵水溶液(注5)	-	-	-	-	-
	碳(注6)	60	-	-	-	-
	硬脂酸(注7)	3	3	3	3	3
	氧化锌(注8)	5	5	5	5	5
	防老剂(注9)	1	1	1	1	1
	硫化促进剂(注10)	1	1	1	1	1
第2层	硫磺(注11)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	厚度 [mm]	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
	SIS(注12)	100	100	100	100	100
	厚度 [mm]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	形状	长方形	长方形	图 4(a)	图 4(a)	图 4(a)
	宽度 (W0) [mm]	20	20	40	40	40
	厚度 (T1) [mm]	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6
	耳部宽度 (W2) [mm]	-	-	5.0	5.0	5.0
	耳部厚度 (T2) [mm]	-	-	0.3	0.3	0.3
	气泡有无	B	B	C	C	C
评价	屈挠裂纹扩展指数	100	125	118	83	86
	滚动阻力指数	100	97	85	89	90
	静态空气压降低率 (%)	2.9	2.8	3.6	3.8	3.8
	一致性	100	100	101	102	103

[0411] (注1) IIR: 艾克森美孚株式会社制造的“埃克森氯化丁基胶1068 (Exxon Chlorobutyl 1068)”。

[0412] (注2) SIBS: 钟渊株式会社制造的“SIBSTAR(シブスター) 102T”(肖氏A硬度 25, 苯乙烯含量25质量%)。

[0413] (注3) SMA基础树脂: 沙多玛株式会社制造的“SMA1000”(苯乙烯成分/马来酸酐成分: 50/50, 重均分子量: 5,500, 马来酸酐的酸值: 490)。

[0414] (注4) SMA酯树脂: 沙多玛株式会社制造的“SMA1440”(苯乙烯成分/马来酸酐成分: 80/20, 重均分子量: 7,000, 马来酸酐的酸值: 200)。

[0415] (注5) SMA铵盐水溶液: 沙多玛株式会社制造的“SMA1000H”(pH9.0)。

[0416] (注6) 碳: 东海碳株式会社制造的“Seast V”(N660, N₂SA: 27m²/g)。

[0417] (注7) 硬脂酸: 花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナックS30)”。

[0418] (注8) 氧化锌: 三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”。

[0419] (注9) 防老剂: 大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”(N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺)。

[0420] (注10) 硫化促进剂: 大内新兴化学株式会社制的“Nocceler DM”(二-2-苯并噻唑

二硫醚)。

[0421] (注11) 硫磺: 鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫磺”。(注12) SIS: 科腾聚合物株式会社制造的D1161JP (苯乙烯成分含量15质量%、重均分子量: 150,000)。

[0422] (注13) SIB。

[0423] 向带搅拌机的2L反应容器中, 加入甲基环己烷 (经分子筛干燥) 589mL、正丁基氯 (经分子筛干燥) 613mL、枯基氯 (Cumyl chloride) 0.550g。将反应容器冷却至-70℃后, 添加 α -皮考啉 (2-甲基吡啶) 0.35mL、异丁烯179mL。进而加入四氯化钛9.4mL开始聚合, 在-70℃下搅拌溶液的同时反应2.0小时。接着, 向反应容器中添加苯乙烯59mL, 再继续反应60分钟后, 添加大量的甲醇终止反应。从反应溶液中除去溶剂等后, 将聚合物溶解于甲苯, 水洗2次。将该甲苯溶液加入甲醇混合物中, 使聚合物沉淀, 将得到的聚合物在60℃下干燥24小时, 得到苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物。

[0424] 苯乙烯成分含量: 15质量%

[0425] 重均分子量: 70,000

[0426] <轮胎的制造>

[0427] 所述胶条, 如图5所示, 在转鼓上卷绕胶条, 邻接的胶条的耳部相互之间形成接合部, 使得邻接胶条相互有5mm重叠, 成形为很宽的薄片状, 制造内衬层用的薄片。

[0428] 基于表3~6的规格, 使用胶条在转鼓上所成形的内衬层, 试验制造轮胎尺寸为195/65R15的充气轮胎。另外硫化是在170℃下进行20分钟的加压, 不从硫化模具中取出, 在100℃下冷却3分钟后, 从硫化模具中取出。

[0429] <轮胎的性能评价方法>

[0430] 表3~6的实施例及比较例的充气轮胎的性能评价按以下方法实施。

[0431] <气泡性能>

[0432] 检查硫化后的轮胎内侧的外观, 以与实施例1同样的标准评价。

[0433] <屈挠裂纹扩展试验>

[0434] 屈挠裂纹扩展试验用与实施例1同样的方法进行。以比较例2-1为基准, 将各实施例、比较例的抗裂纹成长性基于如下的计算式显示为指数。指数值越大, 表示屈挠裂纹扩展越小。

[0435] 屈挠裂纹扩展指数 = (比较例2-1的裂纹数量) / (各实施例的裂纹数量) $\times$ 100

[0436] <滚动阻力指数>

[0437] 用与实施例1同样的方法测定滚动阻力。然后, 基于下述计算式, 将比较例2-1作为基准100, 将实施例的滚动阻力变化率(%)用指数表示。滚动阻力变化率越大, 表示滚动阻力越减少。

[0438] 滚动阻力指数 = (比较例2-1的滚动阻力 / 实施例的滚动阻力) $\times$ 100

[0439] <静态空气压降低率试验>

[0440] 静态气压降低率试验采用与实施例1同样的方法进行。

[0441] <一致性 (RFV)>

[0442] 依据JAS0C607:2000的一致性试验条件, 测定径向力震动 (RFV)。以比较例2-1为100, 将相对值显示为指数。指数越大一致性越优良。测定条件为轮辋8.0 $\times$ 17、轮胎转动速度60rpm、气压200kPa、垂直负荷4000kN。

[0443] <轮胎的评价结果>

[0444] 实施例2-1~2-5为胶条的截面形状如图4(a),改变第1层的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物和SMA基础树脂的混合比例的事例。另外实施例2-4为混合SMA基础树脂和SMA酯树脂的事例,实施例2-5为混合SMA基础树脂和SMA铵水溶液的事例。任一项实施例均观察不到气泡,可确认其屈挠裂纹扩展指数、滚动阻力、静态空气降低率及一致性得到改善。

[0445] 实施例2-6~2-8为胶条的截面形状如图4(b),改变第1层的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物和SMA基础树脂的混合比例的事例。另外实施例2-8为混合SMA基础树脂和SMA酯树脂的事例。任一项实施例均观察不到气泡,可确认其屈挠裂纹扩展指数、滚动阻力、静态空气降低率及一致性得到改善。

[0446] 实施例2-9~2-11为胶条的截面形状如图4(c),改变第1层的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物和SMA基础树脂的混合比例的事例。另外实施例2-11为混合SMA基础树脂和SMA酯树脂的事例。任一项实施例均观察不到气泡,可确认其屈挠裂纹扩展指数、滚动阻力以及静态空气降低率得到改善。

[0447] 实施例2-12~2-14为胶条的截面形状如图4(d),改变第1层的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物和SMA基础树脂的混合比例的事例。另外实施例2-14为混合SMA基础树脂和SMA酯树脂的事例。任一项实施例均观察不到气泡,可确认其屈挠裂纹扩展指数、滚动阻力、静态空气降低率及一致性得到改善。

[0448] 实施例2-15~2-17为胶条的截面形状如图4(a),改变第1层的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物和SMA基础树脂的混合比例的事例。另外第2层使用SIB。另外实施例2-18为混合SMA基础树脂和SMA酯树脂的事例。实施例2-19为混合SMA基础树脂和SMA铵水溶液的事例。任一项实施例均观察不到气泡,可确认其屈挠裂纹扩展指数、滚动阻力、静态空气降低率及一致性得到改善。

[0449] 比较例2-1为胶条的截面形状呈长方形,第1层使用IIR的事例。比较例2-2为胶条的截面形状呈长方形,第1层使用苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物和SMA基础树脂的混合物的事例。比较例2-3为胶条的截面形状如图4(a),第1层只使用苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物的事例。比较例2-4为胶条的截面形状如图4(a),第1层混合苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物50质量%和SMA基础树脂50质量%的事例。比较例2-5为胶条的截面形状如图4(a),第1层混合苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物50质量%和SMA铵水溶液50质量%的事例。任一项比较例均可观察到气泡,可确认其屈挠裂纹扩展指数、滚动阻力以及静态空气降低率较差。

[0450] 实施例3

[0451] <内衬层的制造>

[0452] 按照表7、8所示的混合方法,将各种配合剂投入双轴挤出机(螺杆直径:φ50mm, L/D:30,机筒温度:220℃)进行颗粒化。使用图2以及图3所示的挤出机(螺杆直径:φ80mm, L/D:50,模具间隙宽度:40mm,机筒温度:220℃),在螺杆转速80rpm、挤出速度约9m/分钟条件下,将其挤出为缎带状的薄片。并且通过模辊14A、14B,制造两端形成有规定形状的耳部的胶条12A。

[0453] 另外,所述缎带状的薄片12,当聚合物薄片仅为1层时,使用1个挤出机制造,当其

为积层体的时,将第1层的聚合物薄片和第2层的热塑性弹性体共挤出制造积层体。然后,经由自由辊18,将所述胶条从所述模辊上剥离获得胶条12A。在图4中胶条10显示了胶条12A的放大截面构造。此处,胶条10的宽度W0、厚度T1、耳部10B的宽度W2、耳部厚度T2如表7、表9~表11所示。

[0454] 通过所述制造方法制造的胶条的第1层、第2层的混合方法如表7,表8所示。表7显示了聚合物薄片(积层体的第1层)的混合。混合A1~A6为作为聚合物成分使用SIBS与IIR和/或天然橡胶的混合物的例子。混合B1~B7为使用单独的SIBS或IIR、或这些与NR的混合物等本发明的范围外的混合。

[0455] 表8显示了第2层的混合,作为聚合物成分使用单独的SIS、SIB、环氧化SBS,或这些和天然橡胶或丁基橡胶的混合物的例子。

[0456] <轮胎的制造>

[0457] 所述胶条,如图5所示,在转鼓上卷绕胶条,邻接的胶条的耳部相互之间形成接合部,使得邻接胶条相互有5mm重叠,相互接合成形为很宽的薄片状,制造内衬层用的薄片。

[0458] 表7的实施例S1~S6、比较例S1~S7显示了使用1层聚合物薄片的胶条的充气轮胎的例子。此外表9~表11的实施例3-1~3-23、比较例3-1~3-8显示了使用积层体的胶条的充气轮胎的例子。在转鼓上将这些的胶条成形为内衬层,试验制造轮胎尺寸195/65R15的充气轮胎。硫化是在170℃下进行20分钟的加压,不从硫化模具中取出,在100℃下冷却3分钟后,从硫化模具中取出。本发明的实施例、比较例的轮胎的规格及其性能试验结果如表7及表9~表11所示。

[0459] [表7]

[0460]

[0461] [表8]

条带构造	实施例										比较例						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7				
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7				
混合(质量份)	60	-	77.5	-	95	-	100	-	-	50	-	98	-				
	-	60	-	77.5	-	95	-	-	-	-	50	0	98				
	40	40	22.5	22.5	5	5	-	100	100	50	50	2	2				
	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-				
	3	3	3	3	3	3	3	-	3	3	3	3	3				
	5	5	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5				
	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1	1				
	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1	1				
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
条带构造	图 4(a)																
	形状																
	宽度(W0) (mm)																
	40																
	厚度(T1) (mm)																
条带构造	0.6																
	耳部宽度(W2) (mm)																
	5.0																
	耳部厚度(T2) (mm)																
	0.3																
评价	28	29	31	31	44	45	50	8	11	25	25	45	46				
	60	66	76	83	96	102	100	10	10	50	54	99	102				
	80	86	93	97	99	101	100	10	10	51	54	100	100				
	140	140	125	125	110	110	100	210	210	150	150	101	101				
	106	106	105	105	103	102	100	110	110	105	105	100	101				
	2.2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5	4	2.4	2.3	2.7	3.1	3.8	4				
	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	B	B				
	综合判定																
	门尼粘度(ML ₁₊₄ ,130℃)																
与胎体层的未硫化粘附力指数																	
与胎体层的硫化粘合力指数																	
轻量化效果指数																	
滚动阻力指数																	
静态空气压降低率 (%/月)																	
综合判定																	

[0462]

第2层混合	混合No															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SIS (注10)	100	100	-	-	-	-	10	-	-	10	-	-	80	80	5	85
SIB (注11)	-	-	100	100	-	-	-	10	-	-	10	-	-	-	-	-
环氧化SBS (注12)	-	-	-	-	100	100	-	-	10	-	-	10	-	-	-	-
天然橡胶 (注13)	-	-	-	-	-	-	90	90	90	-	-	-	20	-	95	-
丁基橡胶 (注14)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	90	90	-	20	-	15
硬脂酸 (注5)	-	3	-	3	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氧化锌 (注6)	-	5	-	5	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂 (注7)	-	1	-	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂 (注8)	-	1	-	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫磺 (注9)	-	0.5	-	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
与胎体层的未硫化粘附力指数	100	101	100	101	100	103	101	103	102	101	102	103	102	102	101	102
与胎体层的硫化粘合力指数	100	102	97	103	98	102	103	104	103	102	103	103	102	103	98	97

[0463] (注1) IIR: 艾克森美孚株式会社制造的“埃克森氯化丁基胶1066 (Exxon Chlorobutyl 1066)”。

[0464] (注2) NR: 天然橡胶TSR20

[0465] (注3) SIBS: 钟渊株式会社制造的“SIBSTAR (シブスター) 102T” (苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物, 重均分子量100,000, 苯乙烯单元含量25质量%, 肖氏A硬度 25)

[0466] (注4) 炭黑: 东海碳株式会社制造的“SeastV” (N660, 氮气吸附比表面积: 27m²/g)

[0467] (注5) 硬脂酸: 花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30 (ステアリン酸ルナックS30)”。

[0468] (注6) 氧化锌: 三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”。

[0469] (注7) 防老剂: 大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C” (N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺)。

[0470] (注8) 硫化促进剂:大内新兴化学株式会社制的“Nocceler DM”(二-2-苯并噻唑二硫醚)。

[0471] (注9) 硫磺:鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫磺”。(注10) SIS:使用科腾聚合物(クレイトンポリマー)株式会社制造的“D1161JP”(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物,重均分子量:150,000,苯乙烯单元含量15质量%)。(注11) SIB:所述(SIB 的制造)中得到的SIB(苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物,重均分子量70,000,苯乙烯单元含量15质量%)

[0472] (注12) 环氧化SBS:大赛璐(ダイセル)化学工业株式会社制造的“EPOFRIEND A1020”(环氧改性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物,重均分子量10万,环氧当量500)

[0473] (注13) 天然橡胶:TSR20

[0474] (注14) 丁基橡胶:艾克森美孚株式会社制造的“埃克森氯化丁基胶1066 (Exxon Chlorobutyl 1066)”。

[0475] [表9]

[0476]

实施例													
积层构造	第1层(混合№)	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12
	第2层(混合№)	A1	A1	A1	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A1	A1	A2
条带	形状	2	2	2	2	2	2	2	2	2	7	10	7
	宽度(W0)(mm)	图4(a)	图4(b)	图4(c)	图4(d)	图4(a)							
	厚度(T1)(mm)	40	10	40	20	40							
	耳部宽度(W2)(mm)	0.6	0.05	1.0	0.3	0.6							
	耳部厚度(T2)(mm)	5.0	0.5	5.0	3.0	5.0							
评价	门尼粘度(ML ₁₊₄ ,130℃)	0.3	0.02	0.5	0.02	0.3							
	第1层与第2层的未硫化粘附力指数	28	28	28	28	29	34	38	44	45	39	37	39
	第1层与第2层的硫化粘合力指数	75	74	75	75	85	80	85	83	93	78	88	85
	轻量化效果指数	85	86	84	84	95	88	101	95	105	100	110	107
	滚动阻力指数	141	143	140	144	140	125	125	110	110	140	140	140
	静态空气压降低率(%/月)	105	103	104	104	106	105	105	103	102	105	105	103
	综合判定	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5	2	1.9	2.2
一致性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		110	108	107	106	107	108	109	109	108	108	108	109

[0477] [表10]

[0478]

实施例												
积层 构造	3-13	3-14	3-15	3-16	3-17	3-18	3-19	3-20	3-21	3-22	3-23	
	A2	A3	A3	A4	A4	A5	A5	A6	A6	A1	A1	A1
第 1 层(混合Ne)	10	7	10	7	10	7	10	7	10	13	14	
第 2 层(混合Ne)												
形状	图 4(a)											
条带	宽度 (W0) (mm)	40										
	厚度 (T1) (mm)	0.6										
	耳部宽度 (W2) (mm)	5.0										
	耳部厚度 (T2) (mm)	0.3										
评价	门尼粘度(ML ₁₊₄ ,130℃)	37	42	41	42	41	44	46	45	37	35	
	第 1 层与第 2 层的未硫化粘附力指数	75	70	85	82	70	98	97	102	102	75	85
	第 1 层与第 2 层的硫化粘合力指数	97	95	105	102	93	99	99	101	101	92	102
	轻量化效果指数	140	110	110	110	110	110	109	110	110	110	110
	滚动阻力指数	104	103	104	102	103	103	104	102	103	105	106
	静态空气压降低率 (%/月)	2	2.1	2	2.2	2	2.5	2.5	2.5	2.4	1.9	1.8
	综合判定	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	一致性	108	108	107	108	107	107	109	108	107	108	109

[0479] [表11]

[0480]

		比较例									
积层构造	第1层(混合No) 第2层(混合No)	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	图4(a)	
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B1		
条带	形状	2	2	2	2	2	2	7	2	长方形	
	宽度(W0)(mm)				40				20		
	厚度(T1)(mm)				0.6				0.3		
	耳部宽度(W2)(mm)				5.0				-		
	耳部厚度(T2)(mm)				0.3				-		
评价	门尼粘度(ML ₁₊₄ ,130℃)	50	10	15	25	26	48	49	50		
	第1层与第2层的未硫化粘附力指数	100	20	20	45	45	95	105	100		
	第1层与第2层的硫化粘附力指数	100	20	20	45	50	99	109	100		
	轻量化效果指数	100	200	200	150	150	100	100	97		
	滚动阻力指数	100	110	110	105	105	101	101	96		
	静态空气压降低率(%/月)	4	2	2	3	3	3.9	3.9	4.5		
	综合判定	C	C	C	C	C	B	B	C		
一致性		100	89	88	78	79	81	77	68		

[0481] 表7～表11中胶条及充气轮胎的评价方法如下所述。

[0482] (A) 第1层的门尼粘度

[0483] 基于JIS k-6300“未硫化橡胶的试验方法”，使用株式会社岛津制作所制造的门尼粘度试验机“门尼粘度计SMV-202”，经过1分钟预热达到130℃的温度条件，转动小转子，经过4分钟后测定聚合物组合物的门尼粘度(mL₁₊₄)。门尼粘度越小表示加工性越优异。

[0484] (b1) 与胎体层的未硫化粘着力指数

[0485] 准备胎体层(混合：丁苯橡胶100质量份、炭黑50质量份、硫磺2质量份，厚度：2.0mm)的薄片。将所述聚合物薄片与胎体层的薄片贴合，100gf保持30秒后，测定剥离所需的力作为硫化前的粘附力。通过下述计算式，第1层以混合B1作为标准(100)，第2层以混合No.1(100)作为标准，将各混合的硫化前的粘附力表示为指数。硫化前的粘附力指数越大，表示硫化前的粘附力越强，越理想。

[0486] (硫化前的粘附力指数) = (各混合的硫化前的粘附力) ÷ (混合B1或混合No.1的硫化前的粘附力) × 100。

[0487] (b2) 第1层与第2层的未硫化粘附力指数

[0488] 将第1层与第2层的聚合物薄片贴合，100gf保持30秒后，测定剥离所需的力作为硫

化前的粘附力。基于下述计算式,将比较例3-1作为基准(100),将各混合的硫化前的粘附力表示为指数。硫化前的粘附力指数越大,表示硫化前的粘附力越强,越理想。

[0489] (硫化前的粘附力指数) = (各混合的硫化前的粘附力) ÷ (比较例3-1的硫化前的粘附力) × 100。

[0490] (C1) 与胎体层的硫化粘合力

[0491] 贴合所述聚合物薄片和胎体层的薄片,170℃加热20分钟,制作测定硫化粘合力用的样品。通过拉伸剥离测定剥离力作为硫化粘合力。通过下述计算式,第1层以比较例S1 作为标准(100),第2层以混合No.1(100)作为标准,将各混合的硫化粘合力表示为指数。硫化粘合力的指数越大,表示硫化粘合力越强,越理想。

[0492] (硫化粘合力指数) = (各混合的硫化粘合力) ÷ (比较例S1或混合No.1的硫化粘合力) × 100。

[0493] (C2) 第1层与第2层的硫化粘合力

[0494] 贴合第1层和第2层的聚合物薄片,170℃加热20分钟,制作测定硫化粘合力用的样品。通过拉伸剥离试验测定剥离力作为硫化粘合力。基于下述计算式,将比较例3-1作为基准(100),将各混合的硫化粘合力表示为指数。硫化粘合力的指数越大,表示硫化粘合力越强,越理想。

[0495] (硫化粘合力指数) = (各混合的硫化粘合力) ÷ (比较例3-1的硫化粘合力) × 100

[0496] 此外,充气轮胎的评价基于以下的方法实施。

[0497] (d) 轻量化效果指数

[0498] 通过下述计算式,内衬层使用聚合物薄片时,以比较例S1作为标准(100),内衬层使用积层体时,以比较例3-1作为标准(100),将充气轮胎的重量显示为指数。轻量化效果指数越大,表示轮胎重量越轻,越理想。

[0499] (轻量化效果指数) = (比较例S1或比较例3-1的轮胎重量) ÷ (各混合的轮胎重量) × 100。

[0500] (e) 滚动阻力指数

[0501] 使用株式会社神户制钢所制造的滚动阻力试验机,将制造的195/65R15尺寸的充气轮胎安装于JIS规格的轮辋15×6JJ上,在负荷3.4kN、气压230kPa、速度80km/小时的条件下,室温(38℃)下行驶,测定滚动阻力。通过下述计算式,内衬层使用聚合物薄片时,以比较例S1作为标准(100),内衬层使用积层体时,以比较例3-1作为标准(100),将各混合的滚动阻力显示为指数。滚动阻力指数越大,表示滚动阻力越小,越理想。

[0502] (滚动阻力指数) = (比较例S1或比较例3-1的滚动阻力) ÷ (各混合的滚动阻力) × 100。

[0503] (f) 静态空气压降低率

[0504] 将制造的尺寸为195/65R15的轮胎组装于JIS规格的轮辋15×6JJ,封入300KPa初期气压,室温下放置90日,算出气压的降低率(%/月)。

[0505] (g) 一致性

[0506] 按照JASO-C607:2000的“汽车轮胎一致性试验方法”,使用轮胎一致性试验机测定径向力震动(RFV)。以比较例3-1作为标准(100),将相对值显示为指数。指数越大一致性越优良。测定条件为轮辋8.0×17、轮胎转动速度60rpm、气压200kPa、垂直负荷4000kN。

[0507] (综合判定)
[0508] 综合判定的判定标准如表12所示。
[0509] [表12]

[0510]

综合判定	判定基准	(a)第1层的门尼粘度	(b1)与胎体层的未硫化粘附力指数 (b2)第1层与第2层的未硫化粘附力指数	(c1)与胎体层的硫化粘合力指数 (c2)第1层与第2层的硫化粘合力指数	(e)轻量化效果指数	(d)滚动阻力指数	(f)静态空气压降低率(%/月)
		45 以下	60 以上	80 以上	110 以上	100 以上	2.5 以下
A	(a)-(f)均满足右侧的条件。	46~50	40~59	60~79	100~109	90~99	2.6~3.9
B	(a)-(f)中的任一项满足右侧的条件。符合多个判定时,采用评价较低的判定。	51 以上	39 以下	59 以下	99 以下	89 以下	4.0 以上
C	(a)-(f)中的任一项满足右侧的条件。符合多个判定时,采用评价较低的判定。						

[0511] <实施例S1~S6>
[0512] 实施例S1~S6、比较例S1~S7为胶条使用单独一层聚合物薄片的充气轮胎的例子。实施例S1~S6较之比较例S1,胶条的未硫化粘附性指数、硫化粘合力指数均较差,但综合的充气轮胎性能明显更优异。
[0513] 实施例3-5~3-23及比较例3-1~3-8为胶条的截面形状如图4(A),改变第1层和第2层的混合的组合的例子。实施例3-1~3-23中包括胶条的未硫化粘附性指数、硫化粘合力指数较之比较例3-1差的例子,但充气轮胎的综合性能优良。

[0514] 实施例4

[0515] 本发明的实施例及比较例采用以下的方法。

[0516] <弹性体成分的制备>

[0517] 本发明的第1层及第2层中使用弹性体以如下的方法制备。

[0518] (1) 异戊二烯系改性共聚物

[0519] (1-1) 成分A-1: (苯乙烯/ β -蒎烯)-异丁烯-(苯乙烯/ β -蒎烯) 嵌段共聚物 (β -蒎烯含量:9.7重量%, 数均分子量 (M_n):103,000)。

[0520] 所述成分A-1的制造方法如下所述。

[0521] 2L的可分离式烧瓶的容器内经氮气置换后,使用注射器加入经分子筛干燥的正己烷31.0mL及同样干燥的氯丁烷294.6mL,在-70℃的干冰和甲醇的混合浴中冷却聚合容器后,在加入有异丁烯单体88.9mL (941.6mmol) 的带三通旋塞的耐压玻璃制造的液化收集管上连接特氟隆(注册商标)制造的送液管,通过氮气压将异丁烯单体送入聚合容器内。加入对二枯基氯化物0.148g (0.6mmol) 及 α -皮考啉0.07g (0.8mmol)。进一步加入四氯化钛0.87mL (7.9mmol) 开始聚合。聚合开始后1.5小时,在同样的温度进行搅拌之后,从聚合溶液中取出1mL聚合溶液作为样品。接着,将预先冷却到-70℃的苯乙烯单体10.4g (99.4mmol) 和 β -蒎烯6.8g (49.7mmol) 均匀搅拌后添加到聚合容器中。添加苯乙烯和 β -蒎烯45分钟后,添加约40mL甲醇结束反应。将溶剂等从反应溶液中蒸发,将残留物溶解在甲苯中并且用水洗涤两次。并且将甲苯溶液添加到大量的甲醇中以使聚合物沉淀,在 60℃下真空干燥得到的生成物24小时。采用GPC法测定得到的嵌段共聚物的分子量。其数均分子量 (M_n) 为103,000, M_w/M_n 为1.21。

[0522] (1-2) 成分A-2: (苯乙烯/ β -蒎烯)-异丁烯-(苯乙烯/ β -蒎烯) 嵌段共聚物 (β -蒎烯含量:5.3重量%, 数均分子量 (M_n):10,7000)。

[0523] 成分A-2的制造方法如下所述。

[0524] 2L的可分离式烧瓶的容器内经氮气置换后,使用注射器加入经分子筛干燥的正己烷 31.0mL及同样干燥的氯丁烷294.6mL,在-70℃的干冰和甲醇的混合浴中冷却聚合容器后,在加入有异丁烯单体88.9mL (941.6mmol) 的带三通旋塞的耐压玻璃制造的液化收集管上连接特氟隆(注册商标)制造的送液管,通过氮气压将异丁烯单体送入聚合容器内。加入对二枯基氯化物0.148g (0.6mmol) 及 α -皮考啉0.07g (0.8mmol)。

[0525] 接着,加入四氯化钛0.87mL (7.9mmol) 开始聚合。聚合开始后1.5小时,在同样的温度进行搅拌之后,从聚合溶液中取出1mL聚合溶液作为样品。接着,将冷却到-70℃的苯乙烯单体10.4g (99.4mmol) 和 β -蒎烯3.6g (26.3mmol) 均匀搅拌后添加到聚合容器中。添加苯乙烯和 β -蒎烯45分钟后,添加约40mL甲醇结束反应。将溶剂等从反应溶液中蒸发,将残留物溶解在甲苯中并且用水洗涤两次。并且将甲苯溶液添加到大量的甲醇中以使聚合物沉淀,在 60℃下真空干燥得到的生成物24小时。采用GPC法测定得到的嵌段共聚物的分子量。其数均分子量 (M_n) 为107,000, M_w/M_n 为1.23。

[0526] (1-3) 成分A-3: 苯乙烯-(异丁烯/ β -蒎烯)-苯乙烯嵌段共聚物 (β -蒎烯含量5.3重量%, 数均分子量10,9000)。

[0527] 成分A-3的制造方法如下所述。

[0528] 2L的可分离式烧瓶的容器内经氮气置换后,使用注射器加入经分子筛干燥的正己

烷 31.0mL及经分子筛干燥的氯丁烷294.6mL,在-70℃的干冰和甲醇的混合浴中冷却聚合容器后,添加β-蒎烯3.6g (26.3mmol)。

[0529] 在加入有异丁烯单体88.9mL (941.6mmol) 的带三通旋塞的耐压玻璃制造的液化收集管上连接特氟隆(注册商标)制造的送液管,通过氮气压将异丁烯单体送入聚合容器内。接着加入对二枯基氯化物0.148g (0.6mmol) 及α-皮考啉0.07g (0.8mmol)。进一步加入四氯化钛0.87mL (7.9mmol) 开始聚合。聚合45分钟后,接着冷却到-70℃的苯乙烯单体10.4g (99.4mmol) 添加到聚合容器中。添加苯乙烯45分钟后,添加约40mL甲醇结束反应。将溶剂等从反应溶液中蒸发,将残留物溶解在甲苯中并且用水洗涤两次。并且将甲苯溶液添加到大量的甲醇中以使聚合物沉淀,在60℃下真空干燥得到的聚合物24小时。采用GPC 法测定得到的嵌段共聚物的分子量。其数均分子量(Mn)为109,000,Mw/Mn为 1.21。

[0530] (2) SIB(苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物)

[0531] 向带搅拌机的2L反应容器中,加入甲基环己烷(经分子筛干燥)589mL、正丁基氯(经分子筛干燥)613mL、枯基氯0.550g。将反应容器冷却至-70℃后,添加α-皮考啉(2-甲基吡啶)0.35mL、异丁烯179mL。进而加入四氯化钛9.4mL开始聚合,在-70℃下搅拌溶液的同时反应2.0小时。接着,向反应容器中添加苯乙烯59mL,再继续反应60分钟后,添加大量的甲醇终止反应。从反应溶液中除去溶剂等后,将聚合物溶解于甲苯,水洗2次。将该甲苯溶液加入甲醇混合物中,使聚合物沉淀,将得到的聚合物在60℃下干燥24小时,得到苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(苯乙烯成分含量:15质量%、重均分子量:70,000)。

[0532] (3) SIBS(苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物)

[0533] 使用钟渊(カネカ)株式会社制造的“SIBSTAR(シブスター)102T(肖氏A硬度 25, 苯乙烯成分含量25质量%,重均分子量:100,000)。

[0534] (4) SIS(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物)

[0535] 使用科腾聚合物(クレイトンポリマー)株式会社制造的D1161JP(苯乙烯成分含量15质量%,重均分子量:150,000)。

[0536] (5) IIR使用艾克森美孚株式会社制造的“埃克森氯化丁基胶1066(Exxon Chlorobutyl 1066)”。

[0537] <第1层、第2层的弹性体组合物的调整>

[0538] 所述弹性体成分中可混合如表13、表14所示的添加剂,调整第1层及第2层的弹性体组合物。

[0539] [表13]

[0540]

第 1 层混合	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	B1	B2	B3	B4
成分 A-1	100	-	-	100	100	100	30	70	30	50	50	50	15	-	-	-	-	-	-
成分 A-2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
成分 A-3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
SIIS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50	15	50	50	100	100	100	100
IIR	-	-	-	-	-	-	70	30	70	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-
CB (注 1)	-	-	-	-	-	-	60	60	60	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-
ZnO (注 2)	-	-	-	4.0	-	-	4.0	4.0	4.0	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	4
硬脂酸(注 3)	-	-	-	2.0	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	2
防老剂 (注 4)	-	-	-	0.2	-	-	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.2
硫化促进剂 (注 5)	-	-	-	2.0	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	2
硫磺 (注 6)	-	-	-	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	1
增粘剂 (注 7)	-	-	-	-	10	-	-	-	10	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-
聚异丁烯 (注 8)	-	-	-	-	-	10	-	-	10	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-

[0541] [表14]

[0542]

第2层混合	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	D5	D6	D7	D8	D9	D10
SIS	50	50	50	-	50	50	50	-	25	100	-	50	100	100	100
SIB	-	-	-	50	-	-	-	50	-	-	100	-	-	-	-
SIBS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
成分 A-1	50	-	-	50	50	50	50	50	25	-	-	-	-	-	-
成分 A-2	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
成分 A-3	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IIR	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
CB(注1)	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-
ZnO(注2)	-	-	-	-	4.0	-	-	4.0	4.0	-	-	-	4.0	-	-
硬脂酸(注3)	-	-	-	-	2.0	-	-	2.0	2.0	-	-	-	2.0	-	-
防老剂(注4)	-	-	-	-	0.2	-	-	0.2	0.2	-	-	-	0.2	-	-
硫化促进剂(注5)	-	-	-	-	2.0	-	-	2.0	2.0	-	-	-	2.0	-	-
硫磺(注6)	-	-	-	-	1.0	-	-	1.0	1.0	-	-	-	1.0	-	-
增粘剂(注7)	-	-	-	-	-	10	-	10	10	-	-	-	-	10	-
聚异丁烯(注8)	-	-	-	-	-	-	10	10	10	-	-	-	-	-	10

混合(质量份)

[0543] (注1) 炭黑(CB):东海碳株式会社制造的“SeastV”(N660,N₂SA:27m²/g)。

[0544] (注2) 氧化锌(ZnO):三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”。

[0545] (注3) 硬脂酸:花王株式会社制造的“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナック S30)”。

[0546] (注4) 防老剂:大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC6C”。

[0547] (注5) 硫化促进剂:大内新兴化学株式会社制造的“NoccelerDM”。

[0548] (注6) 硫磺:鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫磺”。

[0549] (注7) 粘附防止剂:C9石油树脂,ARKONP140(荒川化学工业株式会社制造,软化点140℃,重均分子量Mw:900)。

[0550] (注8) 聚异丁烯:新日本石油株式会社制造,“TETRAX 3T”(粘均分子量30,000、重均分子量,49,000)。

[0551] <内衬层的制造方法>

[0552] 按照表13,表14的混合量,异戊二烯系改性共聚物、SIBS、SIS及SIB等的热塑性弹

性体中投入添加剂,使用本伯里密炼机、捏合机、双轴挤出机(螺杆直径:φ50mm,L/D: 30,机筒温度:220℃)将其混合,得到弹性体组合物。

[0553] 使用图2以及图3所示的挤出机(螺杆直径:φ80mm,L/D:50,模具间隙宽度:40mm,机筒温度:220℃),在螺杆转速80rpm、挤出速度约9m/分钟的条件下,将其挤出为缎带状的薄片。并且通过模辊14A、14B,制造两端形成有规定形状的耳部的胶条12A。

[0554] 再者,所述缎带状薄片12是使用所述挤出机,通过将第1层与第2层的热塑性弹性体共挤出而制成积层体。然后,经由自由辊18,将所述胶条从所述模辊剥离,得到如图4所示的截面构造的胶条12A。此处,胶条10的宽度W0、厚度T1、耳部10B的宽度W2、耳部厚度T2如表15~表18所示。

[0555] 比较例、实施例中使用的胶条的第1层、第2层的厚度如下所述。

[0556] 比较例4-1、4-12中第1层0.25mm、第2层0.05mm,合计0.3mm

[0557] 图4(a)中第1层0.4mm、第2层0.2mm,合计0.6mm

[0558] 图4(b)中第1层0.04mm、第2层0.01mm,合计0.05mm

[0559] 图4(c)中第1层0.7mm、第2层0.3mm,合计1mm

[0560] 图4(d)中第1层0.25m、第2层0.05mm,合计0.3mm

[0561] <充气轮胎的制造>

[0562] 所述胶条,如图5所示,在转鼓上卷绕胶条,邻接的胶条的耳部相互之间形成接合部,使得邻接胶条相互有5mm重叠,成形为很宽的薄片状,制造内衬层用的薄片。

[0563] 基于表15、表18的规格,使用胶条在转鼓上所成形的内衬层,试验制造轮胎尺寸为195/65R15的充气轮胎。另外硫化是在170℃下进行20分钟的加压,不从硫化模具中取下,在100℃下冷却3分钟后,从硫化模具中取出。

[0564] [表15]

[0565]

实施例	4-1	4-2	4-3	4-4
第1层	A1	A1	A1	A1
第2层	C16	C16	C16	C16
形状	图4(a)	图4(b)	图4(c)	图4(d)
宽度(W0)(mm)	40	10	40	20
厚度(T1)(mm)	0.6	0.05	1.0	0.3
耳部宽度(W2)(mm)	5.0	0.5	5.0	3.0
耳部厚度(T2)(mm)	0.3	0.02	0.5	0.02
硫化粘合	110	106	110	109
屈挠裂纹扩展	110	107	106	106
滚动阻力变化率	109	108	108	107
静态空气压降低率(%/月)	2.0	2.2	2.2	2.4
综合判定	A	A	A	A
一致性	108	109	110	106

[0566] [表16]

[0567]

	实施例 4-5	实施例 4-6	实施例 4-7	实施例 4-8	实施例 4-9	实施例 4-10	实施例 4-11	实施例 4-12	实施例 4-13	实施例 4-14	实施例 4-15
第 1 层	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15
第 2 层	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16
形状	图 4(a)										
宽度 (W0) (mm)	40										
厚度 (T1) (mm)	0.6										
耳部宽度 (W2) (mm)	5.0										
耳部厚度 (T2) (mm)	0.3										
硫化粘合	114	109	116	114	119	107	109	107	113	107	107
屈挠裂纹扩展	102	103	107	107	107	103	103	103	104	103	103
滚动阻力变化率	104	104	103	103	103	103	103	103	103	103	103
静态空气压降低率 (%/月)	2.2	2.2	2	2	2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.2	2.2
综合判定	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
一致性	108	109	109	110	111	112	112	109	108	110	108

[0568] [表17]

[0569]

	实施例 4-16	实施例 4-17	实施例 4-18	实施例 4-19	实施例 4-20	实施例 4-21	实施例 4-22	实施例 4-23	实施例 4-24	实施例 4-25	实施例 4-26	实施例 4-27	实施例 4-28	实施例 4-29
第1层	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A1	A1	A1
第2层	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C22	C23	C24
形状	图 4(c)													
宽度 (W0) (mm)	40													
厚度 (T1) (mm)	1.0													
耳部宽度 (W2) (mm)	5.0													
耳部厚度 (T2) (mm)	0.5													
硫化粘合	117	115	117	117	115	117	117	117	117	122	120	119	127	132
屈挠裂纹扩展	107	107	107	107	108	106	107	108	108	112	110	111	110	111
滚动阻力变化率	104	104	104	103	105	103	104	103	105	106	106	106	107	106
静态空气压降低率 (%/月)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.9	2	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8
综合判定	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
一致性	109	110	109	110	111	112	110	109	109	110	112	112	110	110

[0570] [表18]

[0571]

	比较例 4-1	比较例 4-2	比较例 4-3	比较例 4-4	比较例 4-5	比较例 4-6	比较例 4-7	比较例 4-8	比较例 4-9	比较例 4-10	比较例 4-11	比较例 4-12
第1层	B1	B1	B1	B1	B3	B4	B1	B1	B1	B1	A1	B1
第2a层	D5	D5	-	D5	D5	D5	D7	D8	D9	D10	C16	C24
第2a层	-	-	D6	D6	-	-	-	-	-	-	-	-
形状	长方形	图4(a)										
宽度 (W0) (mm)	20	40										
厚度 (T1) (mm)	0.3	0.6										
耳部宽度 (W2) (mm)	-	5.0										
耳部厚度 (T2) (mm)	-	0.3										
硫化粘合	100	100	101	100	100	100	97	100	100	100	102	112
屈挠裂纹扩展	100	100	102	101	99	101	101	99	98	100	101	102
滚动阻力变化率	100	100	101	99	101	100	100	100	100	99	102	101
静态空气压降低率 (%/月)	3.8	3.2	2.6	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8	2.9	3.0	3.2	2.7
综合判定	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
一致性	100	98	99	96	97	98	99	99	96	98	96	98

[0572] <轮胎的性能评价方法>

[0573] 表15~表18的实施例及比较例的充气轮胎的性能评价按以下方法实施。

[0574] <硫化粘合力>

[0575] 贴合第1层和第2层的未硫化薄片,170℃硫化20分钟,制作测定硫化粘合力用的样品。用拉伸试验机测定剥离力,作为硫化粘合力。基于下述计算式,将比较例4-1作为基准,将各配方的硫化粘合力用指数表示。另外硫化粘合力的指数越大,表示硫化粘合力越高。

[0576] 硫化粘合力指数 = (各配方的硫化粘合力) / (比较例4-1的硫化粘合力) × 100

[0577] <屈挠裂纹扩展试验>

[0578] 经由耐久行驶试验评价内衬层是否有破裂或剥离。将试制轮胎组装在JIS规格轮辋 15×6JJ上,轮胎内压设定为比通常情况低的内压150kPa,在负荷600kg,速度100km/h,

行驶距离20,000km的条件下观察轮胎的内部,测定裂纹、剥离的数量。基于比较例4-1,将各混合的裂纹扩展性表示为指数。指数值越大,表示屈挠裂纹扩展越小。

[0579] 屈挠裂纹扩展指数 = (比较例4-1的裂纹数量) / (各混合的裂纹数量) × 100

[0580] <滚动阻力指数>

[0581] 使用株式会社神户制钢所制滚动阻力试验机,将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,在负荷3.4kN、空气压230kPa、速度80km/h的条件下,在室温(30℃)时行驶,测定滚动阻力。然后,基于下述计算式,将比较例4-1作为基准100,将实施例的滚动阻力变化率(%)用指数表示。滚动阻力变化率越大,表示滚动阻力越减少。

[0582] (滚动阻力指数) = (比较例4-1的滚动阻力) / (实施例的滚动阻力) × 100

[0583] <静态空气压下降率试验>

[0584] 将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,封入初期空气压300kPa,在室温下放置90天,计算一个月的空气压下降率。数值越小,空气压越不易下降,越理想。

[0585] <一致性指数>

[0586] 按照JASOC607:2000的“汽车轮胎的一致性试验方法”,使用轮胎一致性试验机测定径向力震动(RFV)。以比较例4-1为100,将相对值显示为指数。指数越大一致性越优良。测定条件为轮辋8.0×17、轮胎转动速度60rpm、气压200kPa、垂直负荷4000kN。

[0587] <综合判定>

[0588] 判定A为须满足如下全部条件的例子。

[0589] (a) 硫化粘合力为100以上。

[0590] (b) 屈挠裂纹扩展性为100以上。

[0591] (c) 滚动阻力变化率为100以上。

[0592] (d) 静态气压降低率(%/月)为2.6以下。

[0593] 判定B为满足如下的条件中的任意一项的情况。符合多个判定时,采用评价较低的判定。

[0594] (a1) 硫化粘合力低于100。

[0595] (b1) 屈挠抗裂纹扩展性低于100。

[0596] (c1) 滚动阻力变化率低于100。

[0597] (d1) 静态气压降低率(%/月)为2.7以上。

[0598] <轮胎的评价结果>

[0599] 表15中实施例4-1~4-4为相同混合的第1层和第2层的积层体,胶条的截面形状在图4(a)~图4(d)中改变,硫化粘合强度、屈挠裂纹扩展指数、滚动阻力及静态空气降低率综合地优良。

[0600] 表16中,实施例4-5~4-15的胶条的截面形状如图4(a),其为使用改变第1层的混合的积层体的事例,其硫化粘合强度、屈挠裂纹扩展指数、滚动阻力及静态空气降低率综合地优良。

[0601] 表17中,实施例4-16~4-26为胶条的截面形状如图4(c),使用第2层(混合C16)积层体的事例,实施例4-27~4-29为胶条的截面形状如图4(a),使用第2层的积层体的事例。这些实施例中硫化粘合强度、屈挠裂纹扩展指数、滚动阻力、静态空气降低率及一致性综合地优良。

[0602] 表18中,比较例4-1,4-12的胶条的截面形状为长方形,比较例4-2~4-11为胶条的截面形状如图4(a),改变第1层和第2层的混合的事例。

[0603] 产业上的可利用性

[0604] 本发明的充气轮胎除了用作轿车用充气轮胎,还可用作卡车、大客车用、重型机械用等充气轮胎。

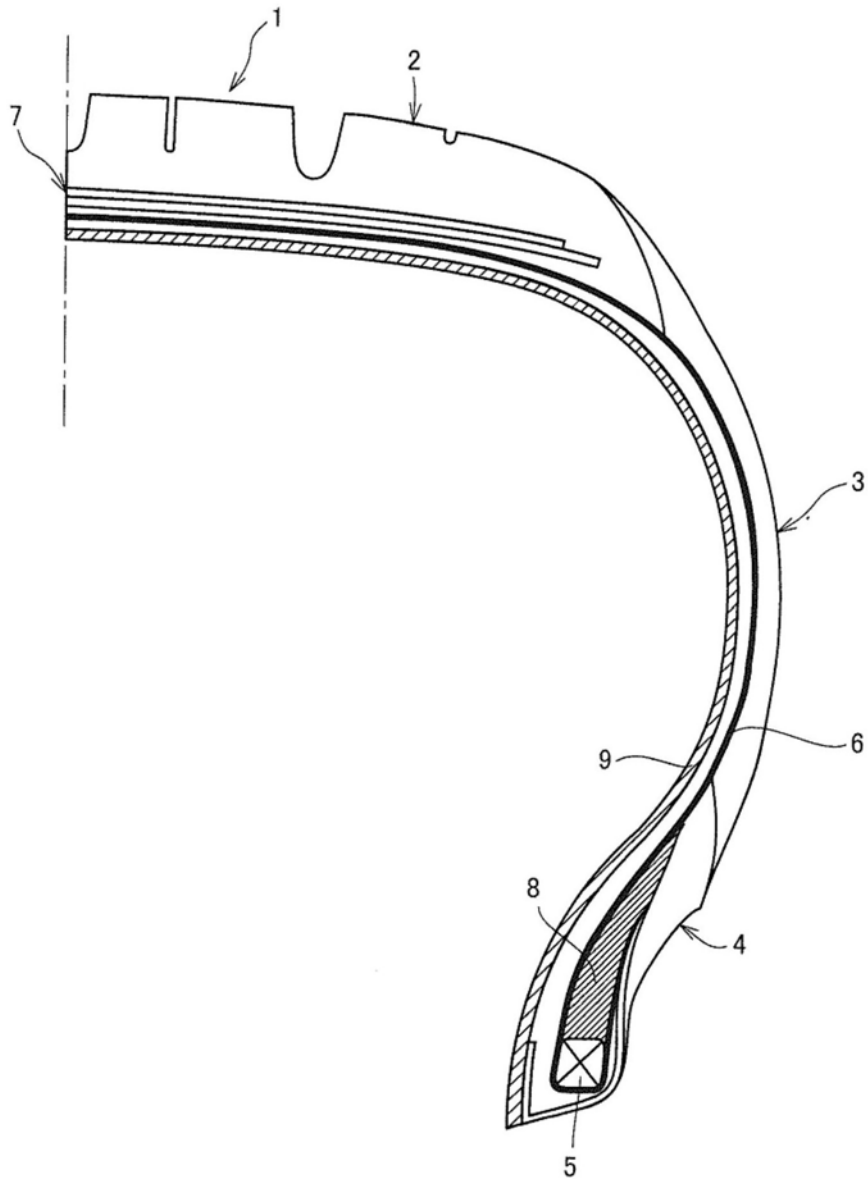


图1

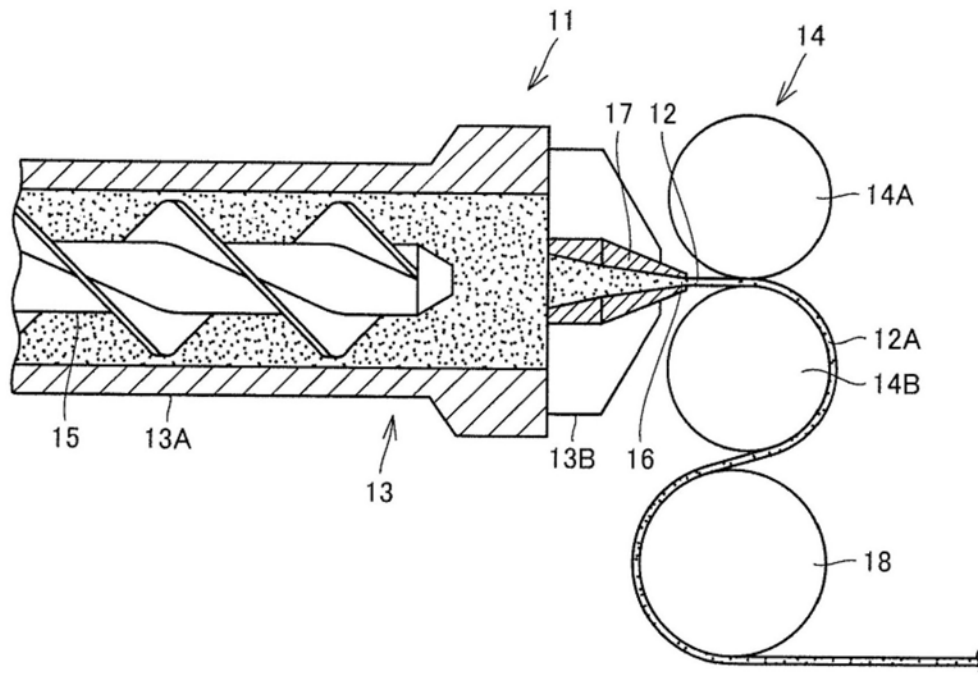


图2

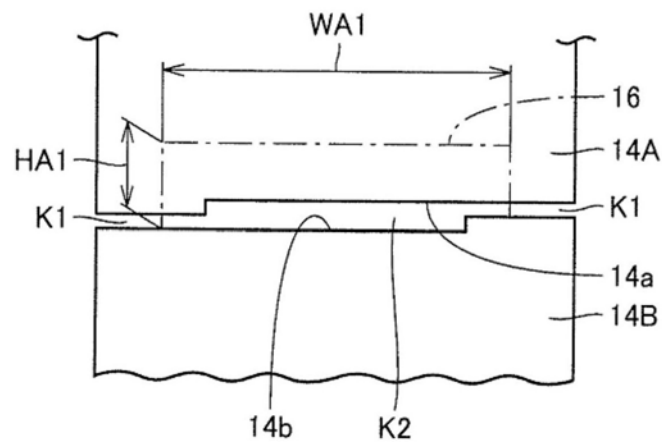


图3

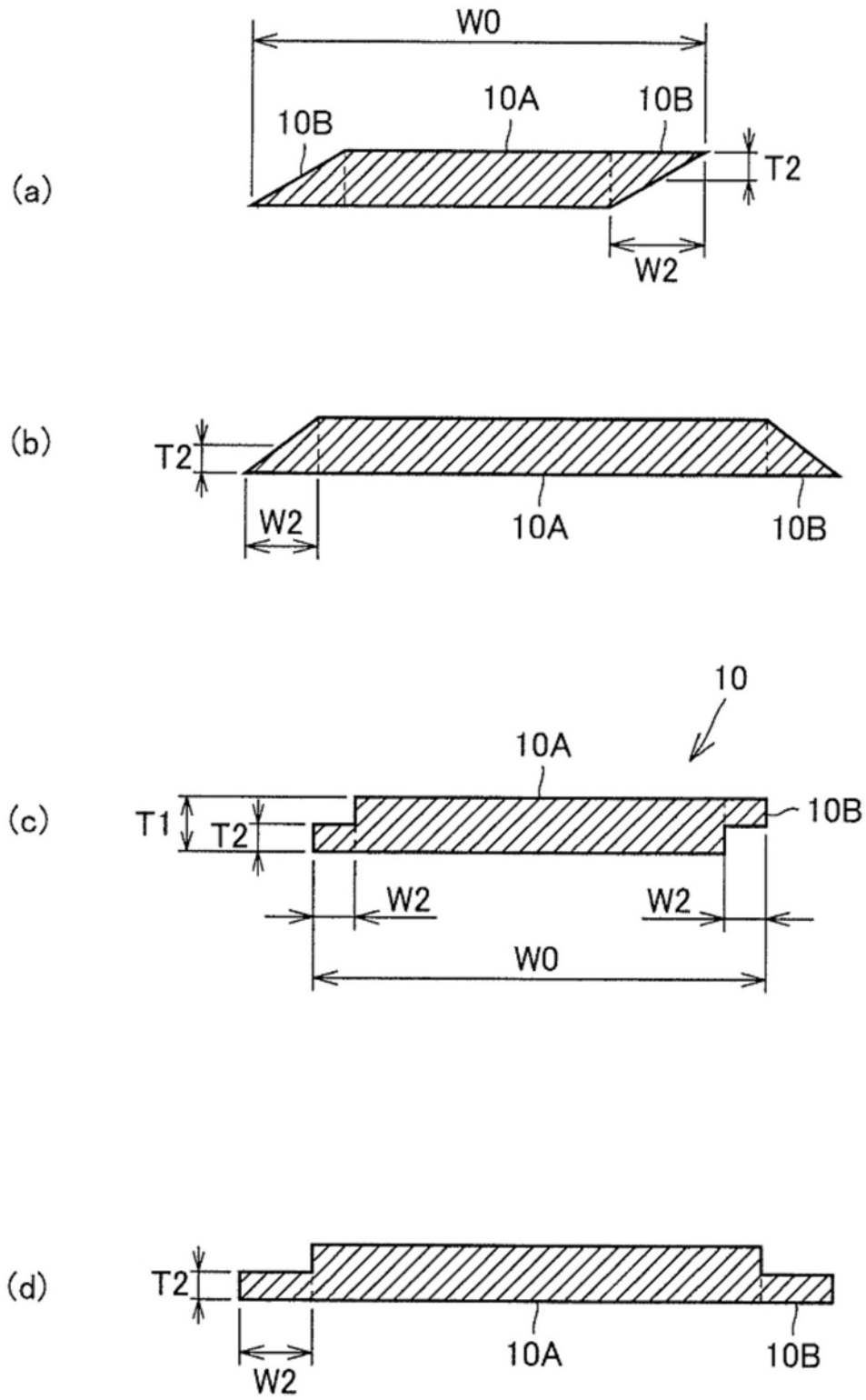


图4

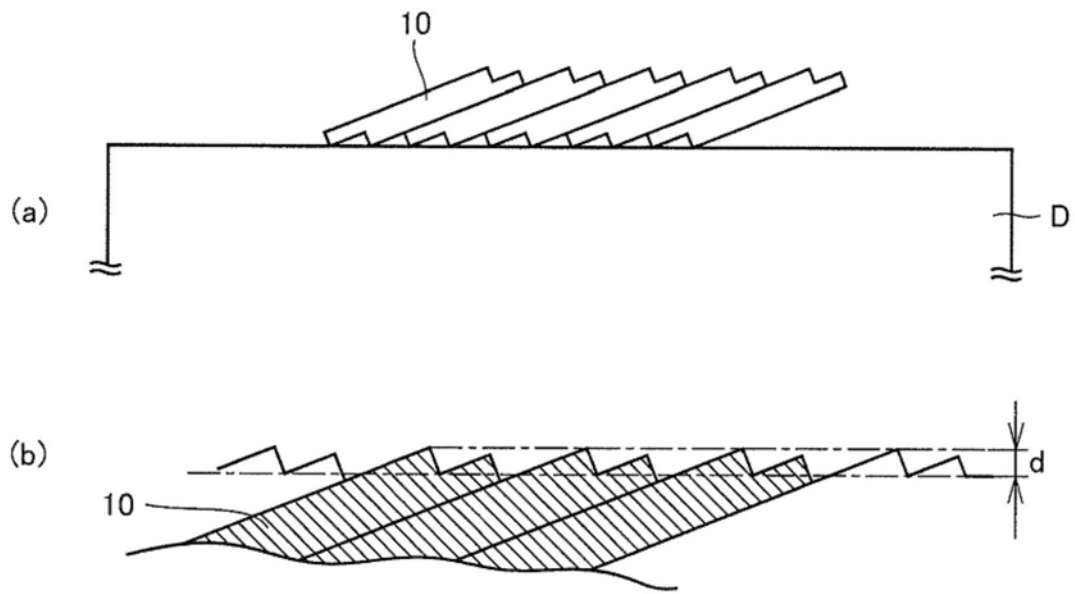


图5

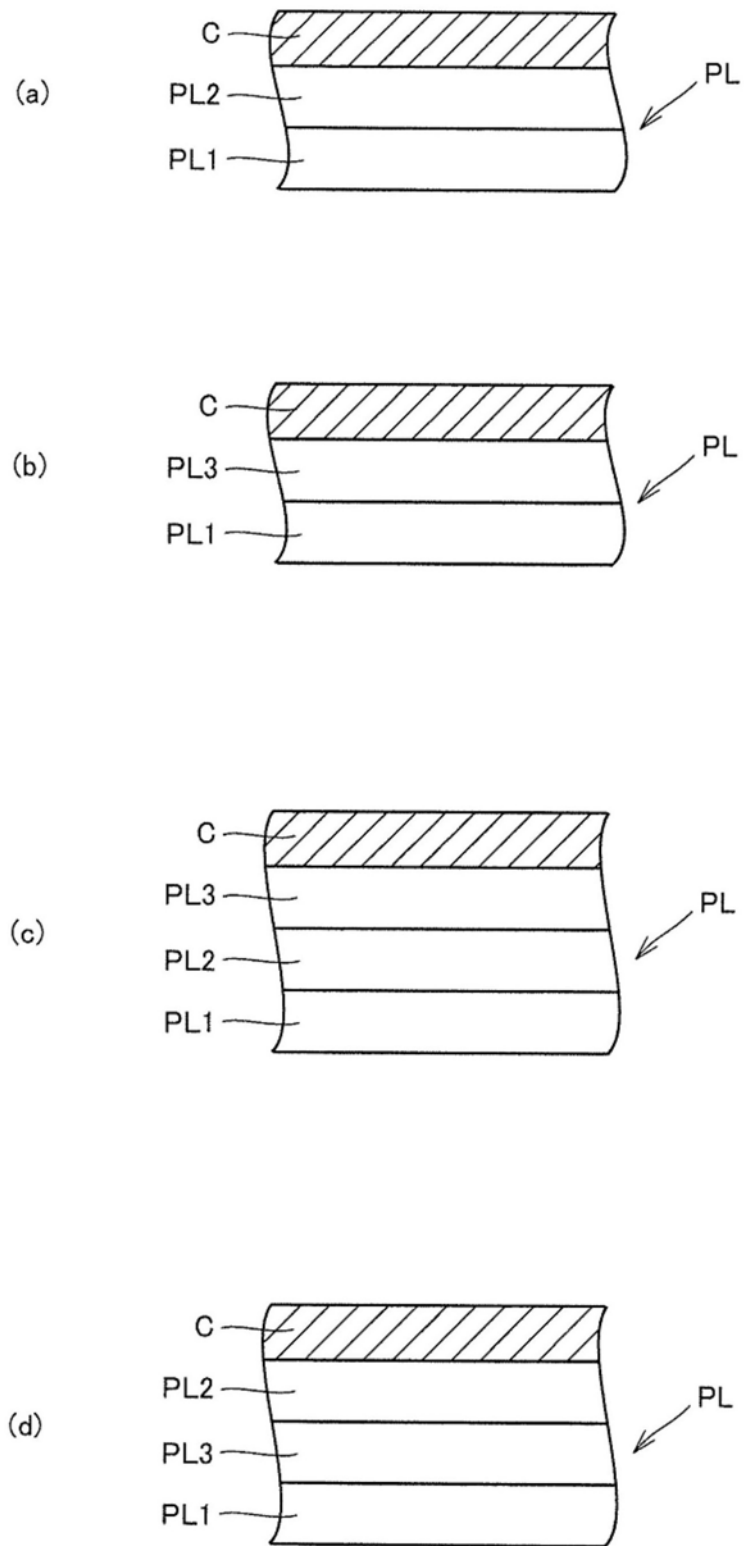


图6

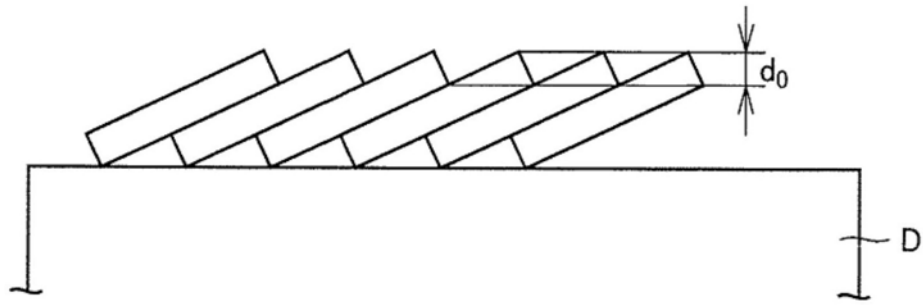


图7