

(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 12 月 5 日(05.12.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/179691 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
B60C 5/14 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053084
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 8 日(08.02.2013)
- (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 2012-121205 2012 年 5 月 28 日(28.05.2012) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋 5 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 日本合成化学工業株式会社 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 峻 (SATO, Shun); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 古川 和也 (FURUKAWA, Kazuya); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 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, 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 TIRE

(54) 発明の名称: 空気入りタイヤ

(57) Abstract: Provided is a pneumatic tire which has low air permeability and undergoes a small change in air permeability due to fatigue. A pneumatic tire of the present invention contains a layer which is formed of a thermoplastic elastomer composition that is composed of (A) a modified ethylene-vinyl alcohol copolymer to which an aliphatic polyester is grafted, (B) a polyamide resin and (C) a modified rubber having an acid anhydride group or an epoxy group.

(57) 要約: 低通気度でかつ疲労による通気度の変化率の小さい空気入りタイヤを提供する。本発明の空気入りタイヤは、脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体 (A) と、ポリアミド樹脂 (B) と、酸無水物基またはエポキシ基を有する変性ゴム (C) とからなる熱可塑性エラストマー組成物からなる層を含む。



WO 2013/179691 A1

明 細 書

発明の名称： 空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、空気入りタイヤに関する。より詳しくは、熱可塑性エラストマー組成物からなる層を含む空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂に変性ゴムを分散させてなる熱可塑性エラストマー組成物を空気入りタイヤのインナーライナーに用いることは知られており、その通気度を改善する（減らす）ために、さらにエチレンービニルアルコール共重合体を配合することも試みられている（特許文献1）。

[0003] 一方、エチレンービニルアルコール共重合体は、その透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れているが、ポリプロピレンやポリスチレンに比べ加熱延伸性に劣り、深絞り成形が困難であるという問題があった。しかし、近年、加熱延伸性が改善され、深絞り成形に適した、特定の構造単位を含有するエチレンービニルアルコール共重合体が開発されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-132850号公報

特許文献2：特許第4217198号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] エチレンービニルアルコール共重合体を配合することにより、ポリアミド樹脂の通気度は改善される（減る）が、エチレンービニルアルコール共重合体は繰返し変形（疲労）により通気度が増加する、すなわち疲労により通気度変化が生じるという問題がある。本発明は、低通気度でかつ疲労による通気度の変化率の小さい熱可塑性エラストマー組成物からなる層を含む空気入

リタイヤを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体を用いることにより、低通気度でかつ疲労による通気度の変化率の小さい熱可塑性エラストマー組成物を得ることができることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明は、脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体（A）と、ポリアミド樹脂（B）と、酸無水物基またはエポキシ基を有する変性ゴム（C）とからなる熱可塑性エラストマー組成物からなる層を含む空気入りタイヤである。

[0008] 好ましくは、ポリアミド樹脂（B）が、ポリアミド樹脂（B₀）100質量部と、ポリアミド樹脂の末端アミノ基と結合し得る化合物（D）0.05～5質量部とを、ポリアミド樹脂（B₀）の融点以上で溶融ブレンドさせて得られた変性ポリアミド樹脂（B₁）である。

好ましくは、ポリアミド樹脂（B）またはポリアミド樹脂（B₀）が、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6／66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、およびナイロンMXD6からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

好ましくは、ポリアミド樹脂の末端アミノ基と結合し得る化合物（D）が単官能エポキシ化合物である。

[0009] 好ましくは、変性ゴム（C）が架橋剤（E）で動的に架橋されている。

好ましくは、変性ゴム（C）が、酸無水物基またはエポキシ基を有するエチレンー α -オレフィン共重合体、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体またはエチレンー不飽和カルボン酸エステル共重合体である。

好ましくは、熱可塑性エラストマー組成物は、さらに、脂肪族ポリエステルがグラフトされていないエチレンービニルアルコール共重合体（A₀）を含む。

好ましくは、熱可塑性エラストマー組成物は、エチレンービニルアルコー

ル共重合体とポリアミド樹脂（Ｂ）との合計量１００質量部に対して変性ゴム（Ｃ）を７０～２８０質量部含む。

好ましくは、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミド樹脂（Ｂ）との合計量に対してポリアミド樹脂（Ｂ）が５～８０質量％である。

発明の効果

[0010] 本発明の空気入りタイヤは、低通気度でかつ疲労による通気度の変化率も小さい。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ａ）と、ポリアミド樹脂（Ｂ）と、変性ゴム（Ｃ）とからなる熱可塑性エラストマー組成物からなる層を含む空気入りタイヤである。

熱可塑性エラストマー組成物は、脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ａ）およびポリアミド樹脂（Ｂ）がマトリックス相を形成し、変性ゴム（Ｃ）が分散相を形成している。

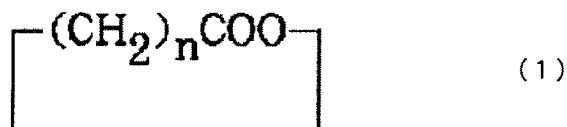
[0012] 脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体とは、エチレンと酢酸ビニルの共重合体をケン化して得られるエチレンービニルアルコール共重合体（以下、「ＥＶＯＨ」と称する）の水酸基に脂肪族ポリエステルがグラフトされてなる熱可塑性の樹脂である。

[0013] 脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ａ）の幹を形成するＥＶＯＨ単位の含有量と、この幹にグラフトされた脂肪族ポリエステル単位の含有量の比率（ＥＶＯＨ単位の含有量／脂肪族ポリエステル単位の含有量）は、質量部で、通常９９／１～４０／６０、好ましくは９５／５～６０／４０、特に好ましくは９０／１０～８０／２０である。ＥＶＯＨ単位の含有量が低すぎると、ガスバリア性が低下する傾向がある。なお、ＥＶＯＨ単位の含有量と脂肪族ポリエステル単位の含有量の比率は、グラフト反応時のＥＶＯＨと脂肪族ポリエステルの仕込み比でコントロールすることができる。

[0014] 脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体（A）の製造方法は、幹を形成するEVOHに、脂肪族ポリエステルをグラフトさせる公知の方法を用いることができるが、特に、EVOHの存在下にラクトン類を開環重合させる方法が好ましく用いられる。

[0015] 用いられるラクトン類としては、炭素原子の数が3～10であるラクトン類であれば特に制限されない。このようなラクトン類は、置換基を有さない場合には下記一般式（1）で表される。ここで、nは2～9の整数であり、好ましくは、nは4～5である。

[0016] [化1]



[0017] 具体的には、β-プロピオンラクトン、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン等を挙げることができ、ε-カプロラクトンおよびδ-バレロラクトンが好ましく、安価かつ容易に入手できる点から、ε-カプロラクトンがより好ましい。

これらのラクトン類は、2種以上組み合わせて使用することができる。

[0018] また、開環重合反応の際には、従来公知の開環重合触媒を添加することが好ましく、例えば、チタン系化合物、錫系化合物等を挙げることができる。具体的には、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトライソプロポキシチタンなどのチタニウムアルコキシド、ジブチルジブトキシスズなどのスズアルコキシド、ジブチルスズジアセテートなどのスズエステル化合物などが挙げられるが、これらの中でも安価かつ容易に入手できる点からテトラ-n-ブトキシチタンが好ましい。

[0019] EVOHにラクトン類を開環重合させてグラフト化する方法としては、例えば、両者を混練機中で熔融混練する方法が挙げられ、その際の混練機としては、一軸および二軸押し出し機、バンバリーミキサー、ニーダー、ブラベ

ンダー等が挙げられる。

[0020] 溶融混練の時間および温度は、特に限定されず、両物質が溶融する温度、およびグラフト化が完了する時間を適宜選べばよいが、通常50～250℃で10秒～24時間、特に150～230℃で5分～10時間の範囲が好ましく用いられる。

[0021] 原料として用いるEVOHのエチレン含有量は、特に限定されないが、通常20～60モル%、好ましくは25～50モル%、さらに好ましくは30～45モル%である。エチレン含有量が多すぎるとガスバリア性が低下し、逆に少なすぎるとラクトン類との開環重合の反応性が低下する傾向がある。

[0022] また、EVOHのケン化度は、特に限定されないが、通常80モル%以上であり、好ましくは90～99.99モル%、特に好ましくは99～99.9モル%である。ケン化度が低すぎるとガスバリア性が低下する傾向がある。

[0023] また、EVOHにおいて分子量の指標として用いられるメルトフローレート(MFR)は、210℃、荷重2160g条件下で、通常0.1～100g/10分であり、好ましくは0.5～50g/10分、特に好ましくは1～25g/10分である。MFR値が低すぎるとラクトン類との開環重合の反応性が低下する傾向がある。

[0024] EVOHとしては、その平均値が、上記要件を充足するEVOHの組合せであれば、エチレン含有量、ケン化度、MFRが異なる2種以上のEVOHを混合して用いてもよい。

[0025] 本発明の組成物は、脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体(A)に加えて、脂肪族ポリエステルがグラフトされていないエチレンービニルアルコール共重合体(A₀)を含んでもよい。脂肪族ポリエステルがグラフトされていないエチレンービニルアルコール共重合体を、以下、「未変性エチレンービニルアルコール共重合体」ともいう。

未変性エチレンービニルアルコール共重合体(A₀)を含む場合、未変性エ

チレンービニルアルコール共重合体 (A_0) の量は、脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体 (A) と未変性エチレンービニルアルコール共重合体 (A_0) との合計量の 80 質量%以下であり、好ましくは 20～70 質量%であり、より好ましくは 30～60 質量%である。未変性エチレンービニルアルコール共重合体 (A_0) の量が多すぎると、繰返し変形（疲労）により通気度が増加する。

[0026] 本発明において使用するポリアミド樹脂 (B) は、限定するものではないが、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 6/66 共重合体、ナイロン 610、ナイロン 612、ナイロン MXD6、ナイロン 46、およびナイロン 6T が単独でまたは混合物として使用できる。なかでも、ナイロン 6、ナイロン 66、およびナイロン 6/66 共重合体が耐疲労性とガスバリア性の両立という点で好ましい。

[0027] ポリアミド樹脂の量は、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) および (A_0) とポリアミド樹脂 (B) との合計量に対して 5～80 質量%であることが好ましく、10～70 質量%であることがより好ましく、15～60 質量%であることがさらに好ましい。ポリアミド樹脂の量が多すぎると加工性が悪化し、逆に少なすぎると疲労前通気度の悪化を招く。

[0028] ポリアミド樹脂 (B) は、変性ポリアミド樹脂 (B_1) であってもよい。ここで、変性ポリアミド樹脂 (B_1) とは、ポリアミド樹脂 (B_0) およびポリアミド樹脂の末端アミノ基と反応し得る化合物 (D) を溶融ブレンドして得られるものをいう。ポリアミド樹脂の末端アミノ基と反応し得る化合物 (D) を、以下、「アミノ基反応性化合物」ともいう。変性ポリアミド樹脂 (B_1) は、末端アミノ基が少ないまたは末端アミノ基を有しないので、酸無水物基またはエポキシ基を有する変性ゴム (C) を高充填しても流動性を維持し、フィルム製膜が容易である。

[0029] アミノ基反応性化合物 (D) としては、単官能エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物、酸無水物基含有化合物、ハロゲン化アルキル基含有化合物などが挙げられるが、ポリアミド樹脂の末端アミノ基との反応性という

観点で、好ましくは、単官能エポキシ化合物である。

[0030] 単官能エポキシ化合物としては、エチレンオキシド、エポキシプロパン、1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシブタン、3-メチル-1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、4-メチル-1, 2-エポキシペンタン、2, 3-エポキシペンタン、3-メチル-1, 2-エポキシペンタン、4-メチル-1, 2-エポキシペンタン、4-メチル-2, 3-エポキシペンタン、3-エチル-1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシヘキサン、5-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、4-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、5-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、3-エチル-1, 2-エポキシヘキサン、3-プロピル-1, 2-エポキシヘキサン、4-エチル-1, 2-エポキシヘキサン、5-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、4-メチル-2, 3-エポキシヘキサン、4-エチル-2, 3-エポキシヘキサン、2-メチル-3, 4-エポキシヘキサン、2, 5-ジメチル-3, 4-エポキシヘキサン、2, 5-ジメチル-3, 4-エポキシヘキサン、3-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、4-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、5-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、6-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、3-エチル-1, 2-エポキシヘプタン、3-プロピル-1, 2-エポキシヘプタン、3-ブチル-1, 2-エポキシヘプタン、4-プロピル-2, 3-エポキシヘプタン、5-エチル-1, 2-エポキシヘプタン、4-メチル-2, 3-エポキシヘプタン、4-エチル-2, 3-エポキシヘプタン、4-プロピル-2, 3-エポキシヘプタン、2-メチル-3, 4-エポキシヘプタン、5-メチル-3, 4-エポキシヘプタン、6-エチル-3, 4-エポキシヘプタン、2, 5-ジメチル-3, 4-エポキシヘプタン、2-メチル-5-エチル-3, 4-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシヘプタン、2, 3-エポキシヘプタン、3, 4-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、2, 3-エポキシオクタン、3, 4-エポキシオクタン、4, 5-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、2, 3-エポキシノ

ナン、3、4-エポキシノナン、4、5-エポキシノナン、1、2-エポキシデカン、2、3-エポキシデカン、3、4-エポキシデカン、4、5-エポキシデカン、5、6-エポキシデカン、1、2-エポキシウンデカン、2、3-エポキシウンデカン、3、4-エポキシウンデカン、5、6-エポキシウンデカン、1、2-エポキシドデカン、2、3-エポキシドデカン、3、4-エポキシドデカン、4、5-エポキシドデカン、5、6-エポキシドデカン、6、7-エポキシドデカン、エポキシエチルベンゼン、1-フェニル-1、2-エポキシプロパン、3-フェニル-1、2-エポキシプロパン、1-フェニル-1、2-エポキシブタン、3-フェニル-1、2-エポキシブタン、4-フェニル-1、2-エポキシブタン、3-フェニル-1、2-エポキシペンタン、4-フェニル-1、2-エポキシペンタン、5-フェニル-1、2-エポキシペンタン、1-フェニル-1、2-エポキシヘキサン、3-フェニル-1、2-エポキシヘキサン、4-フェニル-1、2-エポキシヘキサン、5-フェニル-1、2-エポキシヘキサン、6-フェニル-1、2-エポキシヘキサン、グリシドール、3、4-エポキシ-1-ブタノール、4、5-エポキシ-1-ペンタノール、5、6-エポキシ-1-ヘキサノール、6、7-エポキシ-1-ヘプタノール、7、8-エポキシ-1-オクタノール、8、9-エポキシ-1-ノナノール、9、10-エポキシ-1-デカノール、10、11-エポキシ-1-ウンデカノール、3、4-エポキシ-2-ブタノール、2、3-エポキシ-1-ブタノール、3、4-エポキシ-2-ペンタノール、2、3-エポキシ-1-ペンタノール、1、2-エポキシ-3-ペンタノール、2、3-エポキシ-4-メチル-1-ペンタノール、2、3-エポキシ-4、4-ジメチル-1-ペンタノール、2、3-エポキシ-1-ヘキサノール、3、4-エポキシ-2-ヘキサノール、4、5-エポキシ-3-ヘキサノール、1、2-エポキシ-3-ヘキサノール、2、3-エポキシ-4-メチル-1-ヘキサノール、2、3-エポキシ-4-エチル-1-ヘキサノール、2、3-エポキシ-4、4-ジメチル-1-ヘキサノール、2、3-エポキシ-4、4-ジエチル-1-ヘキサノール、

ール、2, 3-エポキシ-4-メチル-1-ヘキサノール、3, 4-エポキシ-5-メチル-2-ヘキサノール、3, 4-エポキシ-5, 5-ジメチル-2-ヘキサノール、3, 4-エポキシ-3-ヘプタノール、2, 3-エポキシ-1-ヘプタノール、4, 5-エポキシ-3-ヘプタノール、2, 3-エポキシ-4-ヘプタノール、1, 2-エポキシ-3-ヘプタノール、2, 3-エポキシ-1-オクタノール、3, 4-エポキシ-3-オクタノール、4, 5-エポキシ-3-オクタノール、5, 6-エポキシ-4-オクタノール、2, 3-エポキシ-4-オクタノール、1, 2-エポキシ-3-オクタノール、2, 3-エポキシ-1-ノナノール、3, 4-エポキシ-2-ノナノール、4, 5-エポキシ-3-ノナノール、5, 6-エポキシ-5-ノナノール、3, 4-エポキシ-5-ノナノール、2, 3-エポキシ-4-ノナノール、1, 2-エポキシ-3-ノナノール、2, 3-エポキシ-1-デカノール、3, 4-エポキシ-2-デカノール、4, 5-エポキシ-3-デカノール、5, 6-エポキシ-4-デカノール、6, 7-エポキシ-5-デカノール、3, 4-エポキシ-5-デカノール、2, 3-エポキシ-4-デカノール、1, 2-エポキシ-3-デカノール、1, 2-エポキシシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロヘプタン、1, 2-エポキシシクロオクタン、1, 2-エポキシシクロノナン、1, 2-エポキシシクロデカン、1, 2-エポキシシクロドデカン、3, 4-エポキシシクロペンテン、3, 4-エポキシシクロヘキセン、3, 4-エポキシシクロヘプテン、3, 4-エポキシシクロオクテン、3, 4-エポキシシクロノネン、1, 2-エポキシシクロデセン、1, 2-エポキシシクロウンデカン、1, 2-エポキシシクロドデセン、1-ブトキシ-2, 3-エポキシプロパン、1-アリルオキシ-2, 3-エポキシプロパン、ポリエチレングリコールブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-s e c-ブチルフェニルグリシジルエーテル等が挙げられ、ポリアミド樹脂の相溶性の観点から、炭素数が3~20、好ましくは3~13であり、エーテルおよび／または水酸基を有す

るエポキシ化合物が特に好ましい。

[0031] ポリアミド樹脂 (B₀) としては、前述のポリアミド樹脂 (B) として使用することができるものとして例示したポリアミド樹脂を使用することができる。

[0032] ポリアミド樹脂 (B₀) とアミノ基反応性化合物 (D) を溶融ブレンドする方法は、特に限定されないが、たとえば、ポリアミド樹脂 (B₀) とアミノ基反応性化合物 (D) を二軸混練機に投入し、ポリアミド樹脂 (B₀) の融点以上、好ましくは融点より 20℃ 以上高い温度で、たとえば 240℃ で溶融混練する。溶融混練する時間は、たとえば、1～10 分、好ましくは 2～5 分である。

[0033] ポリアミド樹脂 (B₀) の変性に用いるアミノ基反応性化合物 (D) の量は、ポリアミド樹脂 (B₀) 100 質量部に対して 0.05～5 質量部であり、好ましくは 1～3 質量部である。アミノ基反応性化合物 (D) の量が少なすぎると、変性ゴムを高充填した際の流動性改善効果が小さいため好ましくない。逆に、多すぎると、ポリアミド樹脂の低温耐久性（繰返し疲労性）を悪化させるので好ましくない。

[0034] 本発明に用いる変性ゴム (C) は、酸無水物基またはエポキシ基を有するゴムであり、ゴムに酸無水物基またはエポキシ基を導入したものである。ポリアミド樹脂との相溶性という観点から、特に好ましくは、変性ゴム (C) は酸無水物基を有するゴムである。

[0035] 変性ゴム (C) を構成するゴムとしては、特に限定するものではないが、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体などが挙げられる。すなわち、変性ゴム (C) は、好ましくは、酸無水物基またはエポキシ基を有するエチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体またはエチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体である。エチレン- α -オレフィン共重合体としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重

合体などが挙げられる。エチレンー不飽和カルボン酸共重合体としては、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体などが挙げられる。エチレンー不飽和カルボン酸エステル共重合体としては、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸エチル共重合体などが挙げられる。

[0036] 酸無水物基を有する変性ゴムは、たとえば、酸無水物とペルオキシドをゴムに反応させることにより製造することができる。酸無水物基を有する変性ゴム中の酸無水物基の含有量は、好ましくは0.01～1モル/kg、より好ましくは0.05～0.5モル/kgである。酸無水物基の含有量が少なすぎると変性ゴム分散の悪化を招き、逆に多すぎると加工性の悪化を招く。また、酸無水物基を有する変性ゴムは、市販されており、市販品を用いることができる。市販品としては、三井化学株式会社製無水マレイン酸変性エチレンープロピレン共重合体（タフマー（登録商標）MP0620）、無水マレイン酸変性エチレンーブテン共重合体（タフマー（登録商標）MH7020）などがある。

[0037] エポキシ基を有する変性ゴムは、たとえば、グリシジルメタクリレートとゴムに共重合させることにより製造することができる。共重合比率は、限定するものではないが、たとえば、ゴム100質量部に対し、グリシジルメタクリレート10～50質量部である。エポキシ基を有する変性ゴム中のエポキシ基の含有量は、好ましくは0.01～5モル/kg、より好ましくは0.1～1.5モル/kgである。エポキシ基の含有量が少なすぎると変性ゴム分散の悪化を招き、逆に多すぎると加工性の悪化を招く。また、エポキシ基を有する変性ゴムは、市販されており、市販品を用いることができる。市販品としては、住友化学株式会社製エポキシ変性エチレンアクリル酸メチル共重合体（エスプレン（登録商標）EMA2752）などがある。

[0038] 特に好ましい変性ゴムは、酸無水物基でグラフト変性されたエチレンー α -オレフィン共重合体であり、その例としては、前述の三井化学株式会社製

無水マレイン酸変性エチレンープロピレン共重合体（タフマー（登録商標）MP0620）、無水マレイン酸変性エチレンーブテン共重合体（タフマー（登録商標）MH7020）がある。

- [0039] 熱可塑性エラストマー組成物中の変性ゴム（C）の量は、好ましくは、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミド樹脂の合計量100質量部に対して、70～280質量部であり、より好ましくは80～240質量部であり、さらに好ましくは90～220質量部である。変性ゴム（C）の量が少なすぎると、低温耐久性に劣り、逆に多すぎると、溶融時の流動性が低下し、フィルム製膜性が悪化する。
- [0040] 変性ゴム（C）は架橋剤（E）で動的架橋されていることが好ましい。動的架橋することにより、熱可塑性エラストマー組成物中の変性ゴム（C）の分散状態を固定することができる。
- [0041] 架橋剤（E）としては、変性ゴム（C）中の酸無水物基またはエポキシ基と反応する官能基およびアミド結合または水酸基と水素結合し得る官能基を有する水素結合性化合物が挙げられる。酸無水物基またはエポキシ基と反応する官能基およびアミド結合または水酸基と水素結合し得る官能基を有する水素結合性化合物としては、酸無水物基またはエポキシ基と反応する官能基として、アミノ基、水酸基、カルボキシル基またはメルカプト基を有し、かつアミド結合または水酸基と水素結合し得る官能基として、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、水酸基または含窒素複素環を有する化合物が挙げられるが、なかでも酸無水物基またはエポキシ基と反応する官能基としてアミノ基および／または水酸基を有し、かつアミド結合または水酸基と水素結合し得る官能基としてスルホン基、カルボニル基および／または含窒素複素環を有する化合物が好ましい。酸無水物基またはエポキシ基と反応する官能基としてアミノ基および／または水酸基を有し、かつアミド結合または水酸基と水素結合し得る官能基としてスルホン基、カルボニル基および／または含窒素複素環を有する化合物としては、3，3'－ジアミノジフェニルスルホン、4，4'－ジアミノジフェニルスルホン、1，3－ビス（3－アミノ

フェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、(4-(4-アミノベンゾイル)オキシフェニル)4-アミノベンゾエート、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどが挙げられるが、なかでも3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールが、コスト、安全性、低温耐久性の向上の観点で好ましい。

[0042] 架橋剤(E)の量は、変性ゴム(C)100質量部に対して0.1~2質量部が好ましく、より好ましくは0.5~1質量部である。架橋剤の量が少なすぎると、動的架橋が不足し、変性ゴム(C)の微分散を維持できず、耐久性、ガスバリア性が低下する。逆に、架橋剤の量が多すぎても、耐久性が低下するため、好ましくない。

[0043] 動的架橋は、変性ゴム(C)を架橋剤(E)とともに溶融ブレンドすることによって行なうことができる。溶融ブレンドの温度は、通常、ポリアミド樹脂(B)の融点以上の温度であるが、好ましくはポリアミド樹脂(B)の融点より20℃高い温度、たとえば190~290℃である。たとえば、融点が225℃のポリアミド樹脂を使用した場合、好ましくは、245~265℃である。溶融ブレンドの時間は、通常、1~10分、好ましくは2~5分である。混練時の剪断速度は、好ましくは1000~8000秒⁻¹、より好ましくは1000~5000秒⁻¹である。

[0044] 熱可塑性エラストマー組成物は、ポリアミド樹脂または変性ポリアミド樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体および変性ゴムを、ポリアミド樹脂または変性ポリアミド樹脂の融点以上、好ましくはポリアミド樹脂または変性ポリアミド樹脂の融点より20℃高い温度で、たとえば230℃で、溶融ブレンドすることによって製造することができる。

変性ゴムは、ポリアミド樹脂または変性ポリアミド樹脂およびエチレン-ビニルアルコール共重合体と溶融ブレンドする前にあらかじめ動的架橋しておく必要はなく、ポリアミド樹脂または変性ポリアミド樹脂、エチレン-ビ

ニルアルコール共重合体および変性ゴムを溶融ブレンドする際に架橋剤を添加することによって、ポリアミド樹脂または変性ポリアミド樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体および変性ゴムを溶融ブレンドするのと同時に変性ゴムを動的架橋することができる。すなわち、ポリアミド樹脂または変性ポリアミド樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体および変性ゴムおよび架橋剤を溶融ブレンドすることによって、変性ゴムが動的架橋された熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

[0045] 熱可塑性エラストマー組成物には、前記した成分に加えて、カーボンブラックやシリカなどのその他の補強剤（フィラー）、加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤、可塑剤、各種オイル、老化防止剤などの樹脂およびゴム組成物用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練して組成物とし、加硫または架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。

[0046] 熱可塑性エラストマー組成物は、T型ダイス付きの押出機や、インフレーション成形機などでフィルムとすることができる。そのフィルムは、通気度が低いため、空気入りタイヤのインナーライナーとして好適に使用することができる。

[0047] 本発明の空気入りタイヤは、前記の熱可塑性エラストマー組成物からなる層を含む空気入りタイヤである。タイヤを製造する方法としては、慣用の方法を用いることができる。たとえば、予め熱可塑性エラストマー組成物を所定の幅と厚さのフィルム状に押し出し、それをタイヤ成形用ドラム上に円筒に貼りつける。その上に未加硫ゴムからなるカーカス層、ベルト層、トレッド層等の通常のタイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、ドラムを抜き去ってグリーンタイヤとする。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って加熱加硫することにより、所望の空気入りタイヤを製造することができる。

実施例

[0048] (1) 原材料

実施例および比較例に用いた原材料は次のとおりである。

エチレンービニルアルコール共重合体として、次の4種類を用いた。

EVOH-1： 脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH/ ϵ -カプロラクトン=83質量%/17質量%）。かかるEVOH-1は、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、MFR12g/10分（210℃、荷重2160g）の組成を有するEVOH100質量部、 ϵ -カプロラクトン20質量部、テトラ-*n*-ブトキシチタン0.2質量部をニーダーに仕込み、220℃で6時間反応させることにより得た。

EVOH-2： 脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH/ ϵ -カプロラクトン=83質量%/17質量%）。かかるEVOH-2は、エチレン含有量44モル%、ケン化度99.6モル%、MFR12g/10分（210℃、荷重2160g）の組成を有するEVOH100質量部、 ϵ -カプロラクトン20質量部、テトラ-*n*-ブトキシチタン0.2質量部をニーダーに仕込み、220℃で6時間反応させることにより得た。

EVOH-3： エチレン含有量48モル%、ケン化度99.7モル%、MFR15g/10分（210℃、荷重2160g）の未変性エチレンービニルアルコール共重合体

EVOH-4： エチレン含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR8.0g/10分（210℃、荷重2160g）の未変性エチレンービニルアルコール共重合体

ポリアミド樹脂として、次の2種類を用いた。

ナイロン6/66： 宇部興産株式会社製ナイロン6/66共重合体「UBEナイロン」5023B

ナイロン6： 宇部興産株式会社製ナイロン6「UBEナイロン」1022B

ポリアミド樹脂の末端アミノ基と結合し得る化合物として、p-s-e-c-

ブチルフェニルグリシジルエーテル（日油株式会社製エピオール（登録商標）S B）を用いた。

変性ゴムとして、次の２種類を用いた。

変性ゴム－１： 無水マレイン酸変性エチレン－ブテン共重合体（三井化学株式会社製タフマー（登録商標）MH 7 0 2 0

変性ゴム－２： 無水マレイン酸変性エチレン－プロピレン共重合体（三井化学株式会社製タフマー（登録商標）MP 0 6 2 0

架橋剤として、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（四国化成工業株式会社製セイクA）を用いた。

[0049] （２）変性ポリアミド樹脂の調製

１００質量部のナイロン６／６６に対し２質量部のp－s e c－ブチルフェニルグリシジルエーテルを二軸混練押出機（株式会社日本製鋼所製）の原料供給口からシリンダー内に導入し、温度２３０℃および滞留時間約５分間に設定された混練ゾーンに搬送して溶融混練し、溶融混練物を吐出口に取り付けられたダイからストランド状に押出した。得られたストランド状押出物を樹脂用ペレタイザーでペレット化し、ペレット状の変性ポリアミド樹脂－１を得た。

１００質量部のナイロン６に対し２質量部のp－s e c－ブチルフェニルグリシジルエーテルを二軸混練押出機（株式会社日本製鋼所製）の原料供給口からシリンダー内に導入し、温度２４０℃および滞留時間約５分間に設定された混練ゾーンに搬送して溶融混練し、溶融混練物を吐出口に取り付けられたダイからストランド状に押出した。得られたストランド状押出物を樹脂用ペレタイザーでペレット化し、ペレット状の変性ポリアミド樹脂－２を得た。

[0050] （３）熱可塑性エラストマー組成物の調製

ポリアミド樹脂もしくは変性ポリアミド樹脂、エチレン－ビニルアルコール共重合体、変性ゴムおよび架橋剤を、表２に示す質量比率で、二軸混練押出機（株式会社日本製鋼所製）の原料供給口からシリンダー内に導入し、温

度 230℃および滞留時間約 2～8 分間に設定された混練ゾーンに搬送して溶融ブレンドし、溶融ブレンド物を吐出口に取り付けられたダイからストランド状に押出した。得られたストランド状押出物を樹脂用ペレタイザーでペレット化し、ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を得た。

[0051] (4) 熱可塑性エラストマー組成物の評価方法

得られた熱可塑性エラストマー組成物について、通気度、疲労後の通気度変化率およびタイヤエア漏れを下記の試験法により評価した。

[0052] (a) 通気度

ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を、550mm幅 T 型ダイス付 40mmφ 単軸押出機（株式会社プラ技研）を用いて、押出温度 C1/C2/C3/C4/ダイ=210/220/225/230/230℃、冷却ロール温度 50℃、引き取り速度 3m/分の押出条件で、平均厚み 0.10mm のフィルムに成形した。次に、このフィルムから長さ 20cm および幅 20cm の試験片を作製し、150℃で 3 時間以上乾燥し、JIS K7126-1「プラスチックフィルムおよびシートの気体透過度試験方法（差圧法）」に準じて、試験気体として空気を用い、試験温度 55℃で、熱可塑性エラストマー組成物フィルムの通気度を測定した。

ちなみに、下記の表 2 では通気度を「 $10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 」の単位で表示するが、 $1 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ は $7.5 \times 10^{-8} \text{mm}^3 \cdot \text{mm} / \text{mm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{MPa}$ に換算することができる。

[0053] (b) 疲労後の通気度変化率

表 1 に示す配合において、加硫剤以外の原料を 1.7 リットルのバンバリーミキサーにて、設定温度 70℃にて 5 分間混練してマスターバッチを得た後、8 インチロールで加硫剤を混練し、0.7mm 厚のフィルムに成形した。得られた未加硫ゴム組成物フィルムを、上記「(a) 通気度」の試験法と同様に作製した熱可塑性エラストマー組成物フィルムと積層し、170℃で 15 分間加硫させた。得られた積層体から、長さ 11cm および幅 11cm

の試験片を作製し、上記「(a) 通気度」の試験法と同様に通気度を測定した。通気度を測定した後、試験片を、室温で伸張率 20%および毎分 400 回の条件のもとで 100 万回繰り返し伸張させることにより疲労させた。疲労後の試験片について、上記「(a) 通気度」の試験法と同様に通気度を測定し、疲労後の通気度とする。疲労前の通気度に対する疲労後の通気度の比率を「疲労後の通気度変化率」と定義する。疲労後の通気度変化率が 1.30 以下であれば、疲労による通気度悪化を抑制する効果があると思なす。

[0054] [表1]

表 1 未加硫ゴム組成物の配合

原料	量 (質量部)
ハロゲン化ブチルゴム ⁽¹⁾	100
GPFカーボンブラック ⁽²⁾	30
湿式シリカ ⁽³⁾	20
アロマオイル ⁽⁴⁾	7.5
亜鉛華 ⁽⁵⁾	3
ステアリン酸 ⁽⁶⁾	1
硫黄 ⁽⁷⁾	1
加硫促進剤 ⁽⁸⁾	1.5
合計	164

脚注：

- (1) LANXESS Rubber社製BROMOBUTYL X2
- (2) 新日化カーボン株式会社製HTC#G
- (3) Rhodia社製Zeosil (登録商標) 165GR
- (4) 昭和シェル石油株式会社製エキストラクト4号S
- (5) 正同化学工業株式会社製酸化亜鉛3種
- (6) 日油株式会社製ビーズステアリン酸YR
- (7) 鶴見化学工業株式会社製金華印微粉硫黄150メッシュ
- (8) 大内新興化学工業株式会社製ノクセラーDM

[0055] (c) タイヤエア漏れ

熱可塑性エラストマー組成物を厚さ 60 μm のフィルムに成形し、そのフィルムをインナーライナーとして用い、常法によりラジアルタイヤ 195/65R15 を作製した。作製したタイヤを空気圧 250 kPa、21°C 雰囲気下で 3 か月間放置し、タイヤ空気圧変化を測定し、1 か月あたりのタイヤ空気圧の減少量を%表示したものを「タイヤエア漏れ」(%/月) という。

タイヤエア漏れは、作製したタイヤを室内で J A T M A 規格により規定された標準リムにて 1 4 0 k P a の圧力で空気を封入し、外形 1 7 0 0 m m のドラム上を用い、3 8 ° C の室温にて、荷重 3 0 0 k N、速度 8 0 k m / h で距離 7 万 k m 走行させた後にも測定した。走行前のタイヤエア漏れを「疲労前タイヤエア漏れ」といい、走行後のタイヤエア漏れを「疲労後タイヤエア漏れ」という。疲労前タイヤエア漏れに対する疲労後タイヤエア漏れの比率を、「疲労によるタイヤエア漏れの変化率」という。疲労によるタイヤエア漏れの変化率が 1 . 2 5 倍以下であれば、疲労によるエア漏れ悪化を抑制する効果があると思なす。

[0056] (5) 評価結果

評価結果を表 2 に示す。

[0057]

[表2]

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
EVOH-1	79.8		79.8		79.8	79.8		
EVOH-2		59.6		79.8				
EVOH-3							79.8	
EVOH-4								59.6
ナイロン6/66	20.2							
ナイロン6		40.4						
変性ポリアミド樹脂-1			20.2	20.2		20.2	20.2	40.4
変性ポリアミド樹脂-2					20.2			
変性ゴム-1	116.2	116.2	116.2	116.2	116.2		116.2	116.2
変性ゴム-2						115.8		
架橋剤	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74
合計	217.9	217.9	217.9	217.9	217.9	217.5	217.9	217.9
疲労前通気度 (55°C)	8.9	16.9	8.8	12.2	8.7	8.8	9.0	7.5
疲労後通気度 (55°C)	9.0	17.0	9.0	12.2	9.0	9.2	13.6	14.8
疲労後通気度変化率	1.01	1.01	1.02	1.00	1.03	1.05	1.51	1.97
疲労前タイヤエア漏れ	0.90	1.18	0.89	1.10	0.88	0.87	0.94	0.81
疲労後タイヤエア漏れ	0.91	1.19	0.91	1.11	0.92	0.94	1.19	1.25
タイヤエア漏れ変化率	1.01	1.01	1.02	1.01	1.05	1.08	1.27	1.54

産業上の利用可能性

[0058] 本発明の空気入りタイヤは、自動車等のタイヤとして好適に利用すること

ができる。

請求の範囲

- [請求項1] 脂肪族ポリエステルがグラフトされた変性エチレンービニルアルコール共重合体（A）と、ポリアミド樹脂（B）と、酸無水物基またはエポキシ基を有する変性ゴム（C）とからなる熱可塑性エラストマー組成物からなる層を含む空気入りタイヤ。
- [請求項2] ポリアミド樹脂（B）が、ポリアミド樹脂（B₀）100質量部と、ポリアミド樹脂の末端アミノ基と結合し得る化合物（D）0.05～5質量部とを、ポリアミド樹脂（B₀）の融点以上で熔融ブレンドさせて得られた変性ポリアミド樹脂（B₁）であることを特徴とする請求項1に記載の空気入りタイヤ。
- [請求項3] ポリアミド樹脂（B）またはポリアミド樹脂（B₀）が、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6／66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、およびナイロンMXD6からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載の空気入りタイヤ。
- [請求項4] ポリアミド樹脂の末端アミノ基と結合し得る化合物（D）が単官能エポキシ化合物であることを特徴とする請求項2または3に記載の空気入りタイヤ。
- [請求項5] 変性ゴム（C）が架橋剤（E）で動的に架橋されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の空気入りタイヤ。
- [請求項6] 変性ゴム（C）が、酸無水物基またはエポキシ基を有するエチレンー α -オレフィン共重合体、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体またはエチレンー不飽和カルボン酸エステル共重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の空気入りタイヤ。
- [請求項7] 熱可塑性エラストマー組成物が脂肪族ポリエステルがグラフトされていないエチレンービニルアルコール共重合体（A₀）をさらに含む請求項1～6のいずれか1項に記載の空気入りタイヤ。
- [請求項8] 熱可塑性エラストマー組成物がエチレンービニルアルコール共重合

体とポリアミド樹脂（Ｂ）との合計量１００質量部に対して変性ゴム（Ｃ）を７０～２８０質量部含むことを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の空気入りタイヤ。

[請求項９] エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミド樹脂（Ｂ）との合計量に対してポリアミド樹脂（Ｂ）が５～８０質量％であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L29/04(2006.01)i, B60C5/14(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L77/00(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)

C08L29/04, B60C5/14, C08L15/00, C08L77/00, C08L23/00

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), JSTPatM

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/026166 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims 1, 5, 9, 10; page 4, lines 9 to 14; page 14, line 17 to page 15, line 20; examples 1 to 7 & JP 2012-46622 A	1-9
Y	JP 08-216286 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 27 August 1996 (27.08.1996), claim 1; paragraphs [0001], [0008] & US 6024816 A & US 6179941 B1 & US 6244317 B1 & EP 723883 A2 & EP 952010 A2 & EP 1669411 A1 & EP 1964890 A1 & DE 69613494 D & DE 69613494 T & DE 69637877 D & DE 69637882 D	1-9

☒ 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
11 March, 2013 (11.03.13)Date of mailing of the international search report
26 March, 2013 (26.03.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053084

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-506540 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims 2, 10; paragraph [0001] & US 2004/0024126 A1 & EP 1319036 A1 & WO 2002/014410 A2 & AU 7172401 A & BR 113276 A & CA 2419247 A & CZ 20030441 A & HU 301623 A & PL 365844 A & CN 1451025 A & MX PA03001372 A	1-9
Y	JP 07-082317 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 28 March 1995 (28.03.1995), claims 1, 2; paragraphs [0007], [0018]; example 8 (Family: none)	1-9
Y	JIANG H, HE J, LIU J, YANG Y, Synthesis and Characterization of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)-graft-poly(ϵ -caprolactone)., Polym J, 2002.09.15, Vol.34 No.9, Page.682-686	1-9
A	WO 2009/123229 A1 (Bridgestone Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims 1, 3, 24; examples 9 to 11 & US 2011/0024015 A1 & EP 2267073 A1 & CN 102046724 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L29/04(2006.01)i, B60C5/14(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L77/00(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（I P C）） Int.Cl. C08L29/04, B60C5/14, C08L15/00, C08L77/00, C08L23/00			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), JSTPatM			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	WO 2012/026166 A1（横浜ゴム株式会社）2012.03.01, 請求項 1, 5, 9, 10, 第4頁第9行～第14行、第14頁第17行～第15頁第20行、実施例 1 - 7 & JP 2012-46622 A	1 - 9	
Y	JP 08-216286 A（横浜ゴム株式会社）1996.08.27, 【請求項 1】、【0001】、【0008】 & US 6024816 A & US 6179941 B1 & US 6244317 B1 & EP 723883 A2 & EP 952010 A2 & EP 1669411 A1 & EP 1964890 A1 & DE 69613494 D & DE 69613494 T & DE 69637877 D & DE 69637882 D	1 - 9	
☒ 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 1 1 . 0 3 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 2 6 . 0 3 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 川上 智昭	4 J 3 7 6 6
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	

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
Y	JP 2004-506540 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2004.03.04, 【請求項2】、【請求項10】、【0001】 & US 2004/0024126 A1 & EP 1319036 A1 & WO 2002/014410 A2 & AU 7172401 A & BR 113276 A & CA 2419247 A & CZ 20030441 A & HU 301623 A & PL 365844 A & CN 1451025 A & MX PA03001372 A	1 - 9
Y	JP 07-082317 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1995.03.28, 【請求項1】、【請求項2】、【0007】、【0018】、実施例8 (ファミリーなし)	1 - 9
Y	JIANG H, HE J, LIU J, YANG Y, Synthesis and Characterization of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)-graft-poly(ϵ -caprolactone)., Polym J, 2002.09.15, Vol.34 No.9, Page.682-686	1 - 9
A	WO 2009/123229 A1 (株式会社ブリヂストン) 2009.10.08, 請求の範囲1, 3, 24, 実施例9 - 11 & US 2011/0024015 A1 & EP 2267073 A1 & CN 102046724 A	1 - 9