

(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
2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)

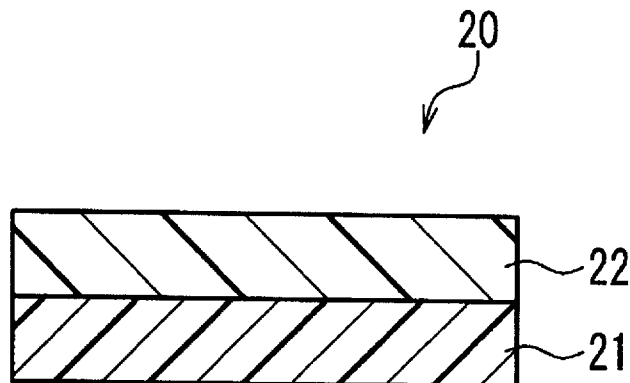


(10) 国際公開番号
WO 2014/042047 A1

- (51) 国際特許分類:
B60C 5/14 (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)
B29D 30/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073766
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 4 日(04.09.2013)
- (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 2012-200820 2012 年 9 月 12 日(12.09.2012) JP
- (71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 丸山 和彦(MARUYAMA Kazuhiko); 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, KM, 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: TIRE INNER LINER SHEET AND TIRE

(54) 発明の名称: タイヤインナーライナー用シート及びタイヤ



(57) Abstract: Provided is a tire inner liner sheet having improved adhesion at high temperatures between layers in the tire inner liner sheet of multilayer configuration having at least two layers comprising a gas barrier layer and an adhesive layer. The tire inner liner sheet of such description has a gas barrier layer and an adhesive layer, the gas barrier layer and the adhesive layer being inter-layer-crosslinked by a crosslinking reaction, wherein the interlayer crosslinking is formed by a crosslinking reaction between a substance (A) having an epoxy group and a substance (B) having at least one group selected from the group consisting of a hydroxyl group, a carboxyl group, an anhydrous carboxyl group, and an amino group.

(57) 要約: ガスバリア層と接着層の 2 層以上を有する多層構成のタイヤインナーライナー用シートにおける層間の高温時の接着力が向上したタイヤインナーライナー用シートが提供される。そのようなタイヤインナーライナー用シートは、ガスバリア層と接着層とを有し、前記ガスバリア層と前記接着層とが架橋反応により層間架橋されているタイヤインナーライナー用シートであって、前記層間架橋は、エポキシ基を有する物質 (A) と、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも 1 つの基を有する物質 (B) との架橋反応により形成されたものである。



WO 2014/042047 A1

明 細 書

発明の名称： タイヤインナーライナー用シート及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤインナーライナー用シート及びタイヤに関する。

本願は、2012年9月12日に、日本に出願された特願2012-200820号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年の省エネルギーの社会的な要請に伴い、タイヤの薄ゲージ化による軽量化が図られている。タイヤ部材の中に、タイヤ半径方向の内側に配置され、空気入りタイヤの内部から外部への空気漏れを防止する働きをもつタイヤインナーライナーがあるが、タイヤインナーライナーにおいてもガスバリア性を向上して、軽量化を図ることが行われるようになってきた。

[0003] タイヤの軽量化を図るために、ブチル系ゴムよりガスバリア性に優れ、タイヤインナーライナー層の厚みを薄くすることができる熱可塑性樹脂を、タイヤインナーライナーに用いることが提案されている。例えば、ナイロンシート層をタイヤインナーライナーの従来のブチル系ゴムの代わりに用いることが開示されている（例えば、特許文献1参照）。

[0004] また、エチレンービニルアルコール共重合体層をタイヤインナーライナーとして従来のブチル系ゴムの代わりに用いることが開示されている（例えば、特許文献2参照）。

[0005] また、耐空気透過性（ガスバリア）層としてスチレンーイソブチレンースチレントリブロック共重合体を含むSIBS層を用い、その耐空気透過性層とカーカス又はインスレーションとを接着させる接着層としてスチレンーイソブチレンースチレントリブロック共重合体を含むSIS層及び/又はスチレンーイソブチレンジブロック共重合体を含むSIB層を用いるタイヤインナーライナー用ポリマーシートが開示されている（例えば、特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9－165469号公報

特許文献2：特開2009－220793号公報

特許文献3：特開2012－31362号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ガスバリア層と接着層と有する多層構成のタイヤインナーライナー用シートは、通常、インナーライナーとカーカス又はインスレーションとの接着が高温時でも安定し、優れた性能の空気入りタイヤを提供できるという利点を有する。しかしながら、その一方で、高温時に層間の接着強度が不十分で層間剥離する傾向があるという問題が見出された。

[0008] そこで、本発明は、ガスバリア層と接着層と有する構成のタイヤインナーライナー用シートにおける層間の高温時の接着力が向上したタイヤインナーライナー用シート、及び、それを用いた空気入りタイヤを提供する。

課題を解決するための手段

[0009] また、本発明は、ガスバリア層と接着層とを有し、前記ガスバリア層と前記接着層とが架橋反応により層間架橋されているタイヤインナーライナー用シートに関する。

[0010] 更に、本発明は、本開示にかかるタイヤインナーライナー用シートを備えるタイヤに関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ガスバリア層と接着層との2層以上を有する構成のタイヤインナーライナー用シートにおける層間の高温時の接着力が向上したタイヤインナーライナー用シート、及び、それを用いた空気入りタイヤを提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態における空気入りタイヤの半分を示す模式的断面図

である。

[図2]本発明の一実施形態におけるインナーライナー用シートを示す模式的断面図である。

[図3]本発明の一実施形態におけるインナーライナー用シートを示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] [タイヤ]

本発明において、「タイヤ」とは、特に言及がない場合、空気入りタイヤをいう。本発明における「空気入りタイヤ」の限定されない一実施形態の構造について、図1を用いて説明する。図1は、限定されない一実施形態の空気入りタイヤの半分を示す模式的断面図である。

[0014] 空気入りタイヤ1は、これらに限定されないが、乗用車用、トラック・バス用、重機用等として用いることができる。空気入りタイヤ1は、トレッド部2とサイドウォール部3とビード部4とを有している。さらに、ビード部4にはビードコア5が埋設される。また、一方のビード部4から他方のビード部にわたって設けられ、両端を折り返してビードコア5に係止するカーカス6と、該カーカス6のクラウン部外側に2枚のプライよりなるベルト層7とが配置されている。カーカス6のタイヤ半径方向内側には一方のビード部4から他方のビード部4に亘るインナーライナー9が配置されている。ベルト層7は、スチールコード又はアラミド繊維等のコードよりなる2枚のプライを、タイヤ周方向に対してコードが通常5〜30°の角度になるようにプライ間で相互に交差するように配置される。またカーカスはポリエステル、ナイロン、アラミド等の有機繊維コードがタイヤ周方向にほぼ90°に配列されており、カーカスとその折り返し部に囲まれる領域には、ビードコア5の上端からサイドウォール方向に延びるビードエーベックス8が配置される。なお、インナーライナー9とカーカス6との間に、インスレーションが配置されていてもよい。

[0015] 本発明にかかるタイヤは、後述する本発明にかかるインナーライナー用シ

ートを備えるタイヤを含む。本発明にかかるタイヤの限定されない一実施の形態は、図1のインナーライナー9として本発明にかかるインナーライナー用シートを用いたものである。

[0016] [タイヤインナーライナー用シート]

本発明にかかるタイヤインナーライナー用シートは、ガスバリア層及び接着層を含む2層以上を有する構成であって、前記ガスバリア層と前記接着層とが架橋反応により層間架橋されている。前記層間架橋の架橋は、限定されない一態様において加硫架橋を含まない非加硫架橋であり、その他の一態様において、加硫架橋及び非加硫架橋を含む。

[0017] 本発明における「タイヤインナーライナー用シート」の限定されない又は複数の実施形態の構造について、図2及び3を用いて説明する。図2及び3は、本発明にかかる限定されない一実施の形態のタイヤインナーライナー用シートの一例の断面図である。図2に示すタイヤインナーライナー用シート20は、カーカスゴム又はインスレーションに接着する接着層22と、それに接するガスバリア層21とを含む。そして、ガスバリア層21と接着層22とが架橋反応により層間架橋されている。図3に示すタイヤインナーライナー用シート30は、カーカスゴム又はインスレーションに接着する2層からなる接着層（32及び33）と、それに接するガスバリア層31とを含む。そして、ガスバリア層31と接着層32とが架橋反応により層間架橋されている。接着層32と接着層33とは、層間架橋されてもよく、されなくてもよい。

[0018] [層間架橋]

本発明にかかるタイヤインナーライナー用シートにおける層間架橋は、一態様において、エポキシ基を有する物質（A）（以下、「架橋剤（A）」ともいう）と、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する物質（B）（以下、「架橋剤（B）」ともいう）との架橋反応により形成されたものである。

[0019] これらの架橋剤の組み合わせは、接着層に用いる樹脂とガスバリア層に用いる樹脂とをＴダイ押出機で共押出によって積層することを含むタイヤインナーライナー用シートの製造方法に適用できる。限定されない一実施形態において、架橋剤（Ａ）を含む接着層に用いる樹脂と、架橋剤（Ｂ）を含むガスバリア層に用いる樹脂とをＴダイ押出機で共押出によって積層することで架橋反応を行わせ層間架橋を形成する。或いは、限定されない一実施形態において、架橋剤（Ｂ）を含む接着層に用いる樹脂と、架橋剤（Ａ）を含むガスバリア層に用いる樹脂とをＴダイ押出機で共押出によって積層することで架橋反応を行わせ層間架橋を形成する。そして、この層間架橋により、高温での接着層の熔融流動化を抑制でき、タイヤ内におけるガスバリア層と接着層との剥離の発生を抑制できる。また、前記層間架橋は、一又は複数の実施形態において、接着層とカーカスゴム又はインスレーションとの剥離の発生を抑制できる。但し、本発明における層間架橋の形成方法及び/又は本発明にかかるタイヤインナーライナー用シートの製造方法はこれらに限定されない。

[0020] 本発明において「架橋剤（Ａ）を含有するガスバリア層」とは、架橋剤（Ａ）を含むガスバリア層に用いる樹脂から形成されたガスバリア層であって、架橋剤（Ａ）の官能基（エポキシ基）の全部又は一部が前記層間架橋を形成している状態のガスバリア層を含む。

同様に「架橋剤（Ｂ）を含有する接着層」とは、架橋剤（Ｂ）を含む接着層に用いる樹脂から形成された接着層であって、架橋剤（Ｂ）の官能基の全部又は一部が前記層間架橋を形成している状態の接着層を含む。

[0021] したがって、本発明にかかるタイヤインナーライナー用シートは、一又は複数の実施形態において、ガスバリア層と接着層とを有し、前記ガスバリア層と前記接着層とが架橋反応により層間架橋されており、前記ガスバリア層が架橋剤（Ａ）を含有し、前記接着層が架橋剤（Ｂ）を含有するタイヤインナーライナー用シートである。また、本発明にかかるタイヤインナーライナー用シートは、その他の一又は複数の実施形態において、ガスバリア層と接

着層とを有し、前記ガスバリア層と前記接着層とが架橋反応により層間架橋されており、前記ガスバリア層が架橋剤（B）を含有し、前記接着層が架橋剤（A）を含有するタイヤインナーライナー用シートである。

[0022] [エポキシ基を有する物質（A）／架橋剤（A）]

本発明において、架橋剤（A）としては、エポキシ基を有する公知の又は今後開発される架橋剤が使用できる。ガスバリア層が架橋剤（A）を含有する場合、架橋剤（A）はガスバリア層に用いる樹脂と相溶性を有することが好ましい。また、接着層が架橋剤（A）を含有する場合、架橋剤（A）は接着層に用いる樹脂と相溶性を有することが好ましい。

限定されない一又は複数の実施形態において、架橋剤（A）は、エチレン・グリシジルメタクリレートコポリマー、エチレン・グリシジルメタクリレート・酢酸ビニルコポリマー、エチレン・グリシジルメタクリレート・アクリル酸メチルコポリマー、又は、これらの組み合わせである。架橋剤は、一種類でもよく、二種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0023] [ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する物質（B）／架橋剤（B）]

本発明において、架橋剤（B）としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する公知の又は今後開発される架橋剤が使用できる。ガスバリア層が架橋剤（B）を含有する場合、架橋剤（B）はガスバリア層に用いる樹脂と相溶性を有することが好ましい。また、接着層が架橋剤（B）を含有する場合、架橋剤（B）は接着層に用いる樹脂と相溶性を有することが好ましい。 限定されない一又は複数の実施形態において、架橋剤（B）は、フェノール樹脂、無水マレイン酸変性EPDM（エチレン・プロピレン・ジエンゴム）、無水マレイン酸変性エチレン・オクテンゴム、無水マレイン酸変性PE（ポリエチレン）、無水マレイン酸変性PP（ポリプロピレン）、エチレン・酢酸ビニルコポリマーの部分ケン化物、無水マレイン酸変性SEBS

(完全水添スチレン系エラストマー)、又はこれらの組み合わせである。架橋剤は、一種類でもよく、二種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0024] [ガスバリア層]

ガスバリア層としては、ガスバリア性を有するポリマーシートが使用でき、一又は複数の実施形態において、タイヤの軽量化の観点から、スチレンーイソブチレンーすチレントリブロック共重合体を含むSIBS層(特開2012-31362参照)、スチレンーイソブチレンジブロック共重合体を含むSIB層、イソブチレンーパラメチルスチレン共重合ゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物を含む層、ブチルゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物を含む層、EVOH(エチレンービニルアルコール共重合体)を含む層(特開2009-220793参照)、又は、PVOH(ポリビニルアルコール)を含む層、エチレンーシクロオレフィン共重合体を含む層、ポリエチレンテレフタレート樹脂を含む層、ポリ塩化ビニリデン樹脂を含む層、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂を含む層、ポリエチレンナフタレート樹脂を含む層などが挙げられる。

[0025] ガスバリア層における架橋剤(A)又は(B)の含有量は、一又は複数の実施形態において、ガスバリア性の維持及び架橋形成の観点から、ガスバリア層全体に対して5質量%以上が好ましく、より好ましくは7質量%以上、さらに好ましくは9質量%以上である。

また、同様の観点から、20質量%以下が好ましく、より好ましくは17質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である。

[0026] ガスバリア層におけるガスバリア性を有するポリマーの含有量、及び、ガスバリア層におけるスチレンーイソブチレンーすチレントリブロック共重合体、スチレンーイソブチレンジブロック共重合体、イソブチレンーパラメチルスチレン共重合ゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物、ブチルゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物、EVOH、PVOH、エチレンーシクロオレフィン共重合体、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂

脂、又はこれらの組み合わせの含有量は、一又は複数の実施形態において、ガスバリア性の維持の観点から、ガスバリア層全体に対して60質量%以上が好ましく、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。また、ガスバリア性の維持及び架橋形成の観点から、97質量%以下が好ましく、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは91質量%以下である。

[0027] ガスバリア層の厚さは、一又は複数の実施形態において、ガスバリア性の維持の観点から10 μ m以上が好ましく、より好ましくは200 μ m以上、さらに好ましくは250 μ m以上である。また、タイヤ軽量化の観点から600 μ m以下が好ましく、より好ましくは500 μ m以下、さらに好ましくは450 μ m以下である。

[0028] [接着層]

接着層としては、カーカスゴム又はインスレーションとの接着を提供できるポリマーシートが使用でき一又は複数の実施形態において、タイヤの軽量化の観点から、スチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体を含むSIS層、スチレンーイソプレンジブロック共重合体を含むSI層、ポリブタジエンを含む層、エチレンプロピレングエンゴムを含む層、イソブチレンーパラメチルスチレン共重合ゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物を含む層、ブチルゴム及びその臭素化物又は塩素化物を含む層、ブタジエンゴムを含む層、クロロプレングムを含む層、及び、アクリロニトリルブタジエンゴムを含む層などが挙げられる。

[0029] 接着層における架橋剤(A)又は(B)の含有量は、一又は複数の実施形態において、架橋形成の観点から、接着層全体に対して10質量%以上が好ましく、より好ましくは15質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上である。また、タイヤ軽量化の観点から、60質量%以下が好ましく、より好ましくは55質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下である。

[0030] 接着層におけるカーカスゴム又はインスレーションとの接着を提供できるポリマーの含有量、及び、接着層におけるスチレンーイソプレンスチレン

トリブロック共重合体、スチレンーイソプレンジブロック共重合体、ポリブタジエン、エチレンプロピレンジエンゴム、イソブチレンーパラメチルスチレン共重合ゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物、ブチルゴム及びその臭素化物又は塩素化物、又はこれらの組み合わせの含有量は、一又は複数の実施形態において、カーカスゴム又はインスレーションとの接着性の維持の観点から、接着層全体に対して40質量%以上が好ましく、より好ましくは45質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上である。また、架橋形成の観点から、90質量%以下が好ましく、より好ましくは85質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下である。

[0031] 接着層の厚さは、一又は複数の実施形態において、カーカスゴム又はインスレーションとの接着性維持の観点から10 μ m以上が好ましく、より好ましくは50 μ m以上である。また、タイヤ軽量化の観点から300 μ m以下が好ましく、より好ましくは200 μ m以下である。接着層は、図3に示す通り、二層又はそれ以上に積層してもよい。

[0032] なお、本発明に係るタイヤインナーライナー用シートは、2層以上のガスバリア層、及び2層以上の接着層を有していてもよく、また、基本的な性能を損なわない範囲で、他の樹脂層を有していてもよく、前記他の樹脂層は、架橋剤(A)又は架橋剤(B)を有していてもよい。この場合、ガスバリア層と接着層の層間のみならず、ガスバリア層と他の樹脂層、接着層と他の樹脂層、及び他の樹脂層間の層間においても、架橋剤(A)及び架橋剤(B)の架橋反応により層間架橋されていてもよい。例えば、図3に示すタイヤインナーライナー用シート30において接着層32が架橋剤(A)を含む場合、接着層33が架橋剤(B)を含むことにより、接着層32と接着層33とが架橋剤(A)及び架橋剤(B)の架橋反応により層間架橋されうる。

[0033] [タイヤインナーライナー用シートの製造方法]

本発明にかかるタイヤインナーライナー用シートの製造方法の限定されない一実施形態としては、架橋剤(A)(又は(B))を含む接着層に用いる樹脂と、架橋剤(B)(又は(A))を含むガスバリア層に用いる樹脂とを

Tダイ押出機で共押出により接着層とガスバリア層とを積層すること、及び、これらを冷却ロール上で常温に冷却することにより製造できる。架橋剤（A）と架橋剤（B）との架橋反応は、架橋反応が生じる温度で共押出して積層することで行なわせることができる。或いは、接着層とガスバリア層をそれぞれ形成したのち、それらを架橋反応が生じる温度で張り合わせることで行なわせることができる。

[0034] 架橋剤の架橋反応温度は、使用する架橋剤の組み合わせに応じて適宜選択できる。限定されない一又は複数の実施形態において、架橋反応を起こす観点から、190℃以上、200℃以上、210℃以上、又は220℃以上が挙げられ、シートに使用している材料の熱安定性の観点から300℃以下が挙げられる。

[0035] 本発明にかかるタイヤインナーライナー用シートにおいて、ガスバリア層と接着層との100℃での平均接着力が0.2N/mm以上であることが好ましい。

[0036] [タイヤの製造方法]

本発明にかかるタイヤの製造方法は、一実施形態において、タイヤの製造方法は以下の工程を含む。

本発明にかかるインナーライナー用シートをインナーライナーに用いた生タイヤを準備する；

前記生タイヤを金型に装着し、ブラダーにより加圧しつつ加硫して加硫タイヤを得る；

前記加硫タイヤを50～120℃で10～300秒間冷却する。

[0037] （生タイヤを準備する工程）

本発明にかかるタイヤインナーライナー用シートは生タイヤのインナーライナー部に配置される。図2のタイヤインナーライナー用シート20を配置する場合、接着層22がカーカスゴム6の内側のタイヤ内面に接着されるように、接着層22をタイヤ半径方向外側に向けて配置する。この配置により、優れた耐空気透過性及び耐久性を有することができる。また、インナーラ

イナー 9 とカーカス 6 との間に、インスレーションが配置されている場合も、接着層 22 が、インスレーションに接するようにタイヤ半径方向外側に向けて配置することにより、インナーライナー 9 とインスレーションとの接着強度を高めることができる。

[0038] なお、本発明のタイヤにおいて、タイヤ内圧を保持する気体としては、その機能を発揮できる気体であればいずれも用いることができ、例えば、空気、窒素、ヘリウム等が挙げられる。

[0039] 本発明にかかるタイヤは、本発明にかかるタイヤインナーライナー用シートを具えることで、車走行時に接着層とガスバリア層の層間での剥離が抑制され、耐久性に優れる。

[0040] 本発明はさらに以下の一又は複数の実施形態に関する。

[0041] <1> ガスバリア層と接着層とを有し、前記ガスバリア層と前記接着層とが架橋反応により層間架橋されている、タイヤインナーライナー用シート。

<2> 前記層間架橋は、エポキシ基を有する物質（A）と、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも 1 つの基を有する物質（B）との架橋反応により形成されたものである、<1>記載のタイヤインナーライナー用シート。

<3> 前記ガスバリア層が、エポキシ基を有する物質（A）を含有し、前記接着層が、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも 1 つの基を有する物質（B）を含有する、<1>又は<2>に記載のタイヤインナーライナー用シート。

<4> 前記エポキシ基を有する物質（A）が、エチレン・グリシジルメタクリレートコポリマー、エチレン・グリシジルメタクリレート・酢酸ビニルコポリマー、エチレン・グリシジルメタクリレート・アクリル酸メチルコポリマー、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるコポリマーである、<2>又は<3>に記載のタイヤインナーライナー用シート。

<5> 前記ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも 1 つの基を有する物質（B）

が、フェノール樹脂、無水マレイン酸変性EPDM（エチレンープロピレンジエンゴム）、無水マレイン酸変性エチレンオクテンゴム、無水マレイン酸変性PE（ポリエチレン）、無水マレイン酸変性PP（ポリプロピレン）、エチレン・酢酸ビニルコポリマーの部分ケン化物、無水マレイン酸変性SEBS（完全水添スチレン系エラストマー）、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、＜2＞から＜4＞のいずれかに記載のタイヤインナーライナー用シート。

＜6＞ 前記ガスバリア層が、スチレンーイソブチレンースチレントリブロック共重合体を含むSIBS層、スチレンーイソブチレンジブロック共重合体を含むSIB層、イソブチレンーパラメチルスチレン共重合ゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物を含む層、ブチルゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物を含む層、EVOH（エチレンービニルアルコール共重合体）を含む層、及び、PVOH（ポリビニルアルコール）を含む層からなる群から選択される層である、＜1＞から＜5＞のいずれかに記載のタイヤインナーライナー用シート。

＜7＞ 前記接着層が、スチレンーイソプレンースチレントリブロック共重合体を含むSIS層、スチレンーイソプレンジブロック共重合体を含むSI層、ポリブタジエンを含む層、エチレンプロピレンジエンゴムを含む層、イソブチレンーパラメチルスチレン共重合ゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物を含む層、ブチルゴム及びその臭素化物又は塩素化物を含む層、ブタジエンゴムを含む層、クロロプレンゴムを含む層、及び、アクリロニトリルブタジエンゴムを含む層からなる群から選択される層である、＜1＞から＜6＞のいずれかに記載のタイヤインナーライナー用シート。

＜8＞ ＜1＞から＜7＞のいずれかに記載のタイヤインナーライナー用シートを備えるタイヤ。

実施例

[0042] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0043] 表 1 に示す配合処方に従って各樹脂を混合した後、T ダイ押出機（スクリー径： $\phi 40\text{ mm}$ 、 $L/D : 28$ ）を用いて共押出を行い、厚み $200\text{ }\mu\text{ m}$ の接着層 22 及び厚み $400\text{ }\mu\text{ m}$ のガスバリア層 21 からなる総厚み $600\text{ }\mu\text{ m}$ のシートを作製した。

[0044] （実施例 1）

接着層 22 として、スチレンーイソプレネースチレン共重合体（日本ゼオン株式会社製、品番：クインタック 3620）、無水マレイン酸変性 EPDM（デュポン株式会社製、品番：フサボンド N416、架橋剤（B））、及びフェノール樹脂（住友ベークライト株式会社製、品番：PR-19900、架橋剤（B））を表 1 に示す配合処方に従って混合した後、押出機（シリンダー温度： 240°C ）に投入した。また、ガスバリア層 21 として、スチレンーイソブチレネースチレン共重合体（カネカ株式会社製、シブスター 102T）、及びエチレン・グリシジルメタクリレートコポリマー（住友化学株式会社製、品番：ボンドファスト E、架橋剤（A））を表 1 に示す配合処方に従って混合した後、押出機（シリンダー温度： 180°C ）に投入した。接着層 22 とガスバリア層 21 は T ダイス（ダイス温度： 240°C ）で積層された後、冷却ロール（温度： 25°C ）で冷却、固化することにより得られた。

[0045] （比較例 1：架橋剤（A）なし）

接着層 22 として、スチレンーイソプレネースチレン共重合体（日本ゼオン株式会社製、品番：クインタック 3620）、無水マレイン酸変性 EPDM（デュポン株式会社製、架橋剤（B））、及びフェノール樹脂（住友ベークライト株式会社製、品番：PR-19900、架橋剤（B））を表 1 に示す配合処方に従って混合した後、押出機（シリンダー温度： 240°C ）に投入した。また、ガスバリア層 21 として、スチレンーイソブチレネースチレン共重合体（カネカ株式会社製、シブスター 102T）を押出機（シリンダー温度： 180°C ）に投入した。接着層 22 とガスバリア層 21 は T ダイス（ダイス温度： 240°C ）で積層された後、冷却ロール（温度： 25°C ）で

冷却、固化することにより得られた。

[0046] (比較例 2 : 架橋剤 (B) なし)

接着層 22 として、スチレンーイソプレンスチレン共重合体 (日本ゼオン株式会社製、品番 : クインタック 3620) を押出機 (シリンダー温度 : 240℃) に投入した。また、ガスバリア層 21 として、スチレンーイソプレンスチレン共重合体 (カネカ株式会社製、シブスター 102T)、及びエチレン・グリシジルメタクリレートコポリマー (住友化学株式会社製) を表 1 に示す配合処方に従って混合した後、押出機 (シリンダー温度 : 180℃) に投入した。接着層 22 とガスバリア層 21 は T ダイス (ダイス温度 : 240℃) で積層された後、冷却ロール (温度 : 25℃) で冷却、固化することにより得られた。

[0047] [剥離力の評価]

実施例 1 及び比較例 1, 2 のタイヤインナーライナー用シートについて以下の条件で剥離力を測定した。その結果を下記表 1 に示す。

(剥離力評価方法)

ガスバリア層 21 と接着層 22 を、それぞれ T ダイ押出機を用いて 1 mm 厚みのシートとして成形した。このガスバリア層 21 の 2 枚と接着層 22 の 2 枚との間の一部に、めくり口となるように PTFE シートを 1 cm 程度の長さで挿入し、ガスバリア層 21 の 2 枚と接着層 22 の 2 枚の両外側を金属メッシュで挟み込み、240℃、5 分、5 MPa の条件で 2 層シート厚みが 0.34 mm となるように貼り合わせて接着力評価用のサンプルとした。100℃において 1 分間保持した後、T 型引張り剥離試験 (500 mm/分) により剥離力を測定することで平均層間接着力とした。

[0048]

[表1]

		実施例1	比較例1	比較例2
接着層	SIS	55%	55%	100%
	無水マレイン酸変性 EPDM	35%	35%	-
	フェノール樹脂	10%	10%	-
ガスバリア 層	SIBS	90%	100%	90%
	エチレン・グリシジル メタクリレート	10%	-	10%
平均剥離力(N/mm) (100℃)		0.5	0.1	0.1

[0049] 表1に示す通り、接着層とガスバリア層間が架橋された実施例1のタイヤインナーライナー用シートは、比較例1及び2に比べて接着層とガスバリア層との100℃での接着力が向上した。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明は、ガスバリア層と接着層と有する構成のタイヤインナーライナー用シートにおける層間の高温時の接着力が向上し、タイヤインナーライナー用シート、及び、それを用いた空気入りタイヤに適用できる。

符号の説明

- [0051] 1 空気入りタイヤ
 2 トレッド部
 3 サイドウォール部
 4 ビード部
 5 ビードコア
 6 カーカス
 7 ベルト層
 8 ビードエーペックス

9 インナーライナー

20、30 タイヤインナーライナー用シート

21、31 ガスバリア層

22、32、33 接着層

請求の範囲

- [請求項1] ガスバリア層と接着層とを有し、前記ガスバリア層と前記接着層とが架橋反応により層間架橋されている、タイヤインナーライナー用シート。
- [請求項2] 前記層間架橋は、エポキシ基を有する物質（A）と、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する物質（B）との架橋反応により形成されたものである、請求項1記載のタイヤインナーライナー用シート。
- [請求項3] 前記ガスバリア層が、エポキシ基を有する物質（A）を含有し、前記接着層が、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する物質（B）を含有する、請求項1又は2に記載のタイヤインナーライナー用シート。
- [請求項4] 前記エポキシ基を有する物質（A）が、エチレン・グリシジルメタクリレートコポリマー、エチレン・グリシジルメタクリレート・酢酸ビニルコポリマー、エチレン・グリシジルメタクリレート・アクリル酸メチルコポリマー、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるコポリマーである、請求項2又は3に記載のタイヤインナーライナー用シート。
- [請求項5] 前記ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する物質（B）が、フェノール樹脂、無水マレイン酸変性EPDM（エチレン・プロピレン・ジエンゴム）、無水マレイン酸変性エチレンオクテンゴム、無水マレイン酸変性PE（ポリエチレン）、無水マレイン酸変性PP（ポリプロピレン）、エチレン・酢酸ビニルコポリマーの部分ケン化物、無水マレイン酸変性SEBS（完全水添スチレン系エラストマー）、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求

項2から4のいずれかに記載のタイヤインナーライナー用シート。

[請求項6]

前記ガスバリア層が、スチレンーイソブチレンースチレントリブロック共重合体を含むSIBS層、スチレンーイソブチレンジブロック共重合体を含むSIB層、イソブチレンーパラメチルスチレン共重合ゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物を含む層、ブチルゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物を含む層、EVOH（エチレンービニルアルコール共重合体）を含む層、及び、PVOH（ポリビニルアルコール）を含む層からなる群から選択される層である、請求項1から5のいずれかに記載のタイヤインナーライナー用シート。

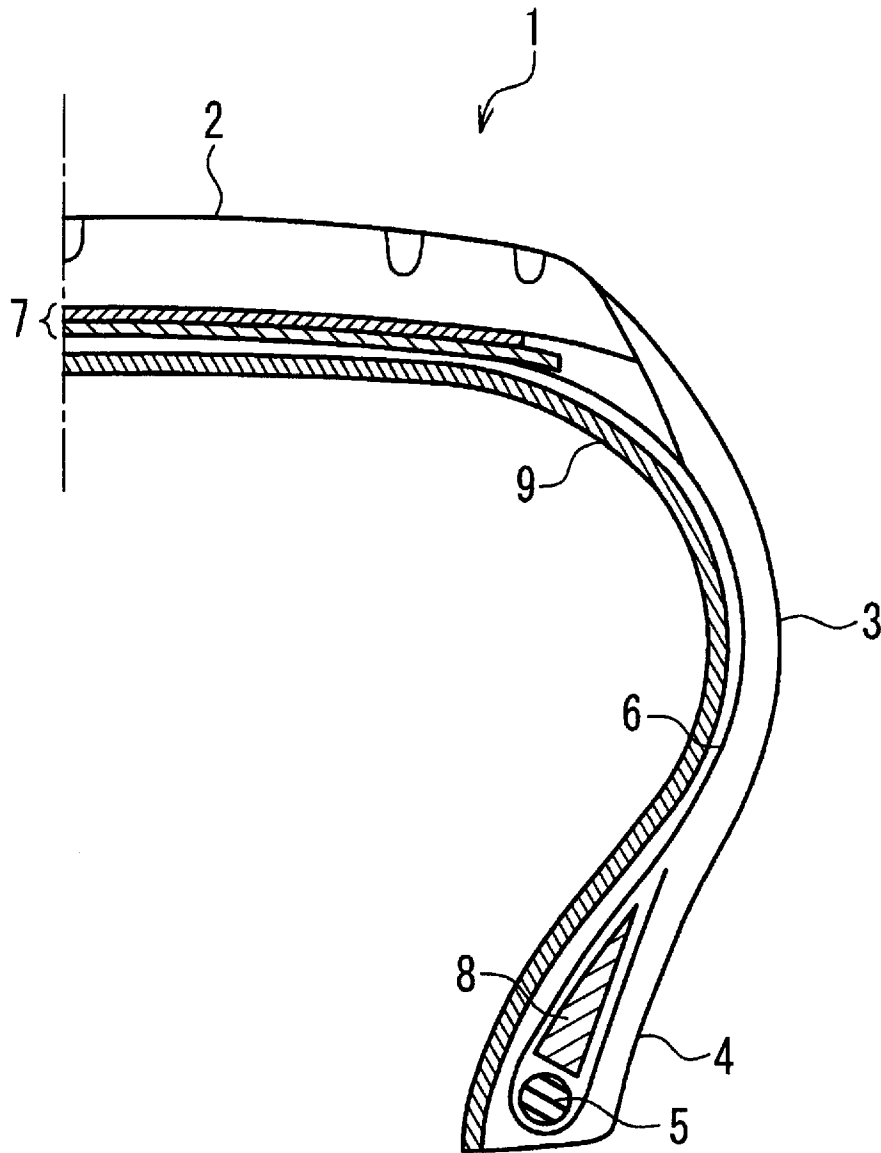
[請求項7]

前記接着層が、スチレンーイソプレネースチレントリブロック共重合体を含むSIS層、スチレンーイソプレレンジブロック共重合体を含むSIB層、ポリブタジエンを含む層、エチレンプロピレンジエンゴムを含む層、イソブチレンーパラメチルスチレン共重合ゴム又はその臭素化物若しくは塩素化物を含む層、ブチルゴム及びその臭素化物又は塩素化物を含む層、ブタジエンゴムを含む層、クロロプレンゴムを含む層、及び、アクリロニトリルブタジエンゴムを含む層からなる群から選択される層である、請求項1から6のいずれかに記載のタイヤインナーライナー用シート。

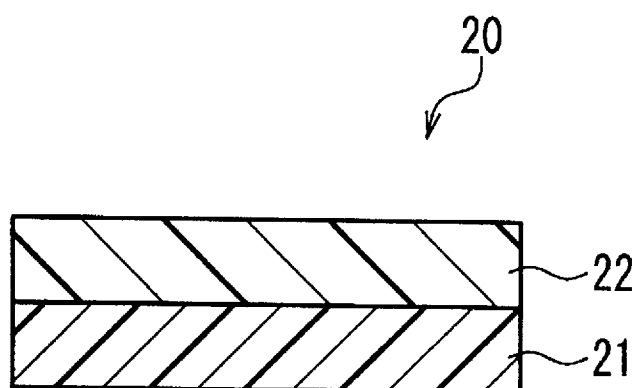
[請求項8]

請求項1から7のいずれかに記載のタイヤインナーライナー用シートを備えるタイヤ。

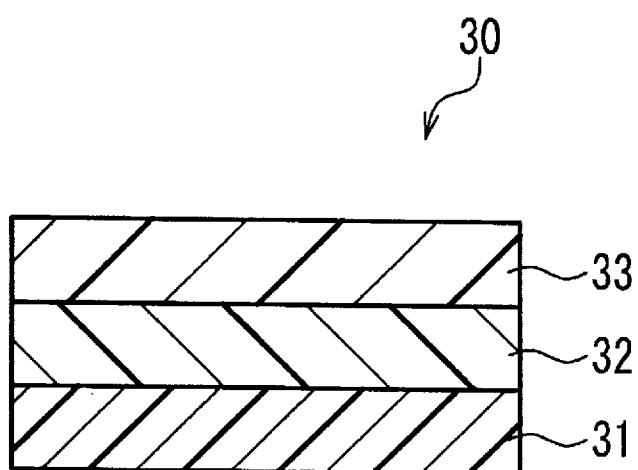
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C5/14(2006.01)i, B29D30/30(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)n

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)

B60C5/14, B29D30/30, B32B27/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-132379 A (Bridgestone Corp.), 18 June 2009 (18.06.2009), claim 1; paragraphs [0042] to [0044]; fig. 1 & US 2009/0114328 A1 & EP 2058359 A1 & CN 101428530 A & KR 10-2009-0046735 A	1, 6-8 2-5
Y	JP 8-156188 A (Daicel Huls Ltd.), 18 June 1996 (18.06.1996), paragraphs [0010], [0012], [0022], [0025] (Family: none)	2-5
A	JP 2012-96660 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 24 May 2012 (24.05.2012), claim 1; paragraph [0034]; all drawings & US 2013/0199687 A & WO 2012/060126 A1 & CN 103201122 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 October, 2013 (22.10.13)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2013 (05.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073766

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-157206 A (Bridgestone Corp.), 05 July 1991 (05.07.1991), page 4, upper right column, line 15 to lower left column, line 3 & US 5016698 A & EP 0414471 A2	1-8
A	JP 2003-320618 A (Daicel-Degussa Ltd.), 11 November 2003 (11.11.2003), paragraphs [0010] to [0013], [0028] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B60C5/14(2006.01)i, B29D30/30(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)n

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. B60C5/14, B29D30/30, B32B27/00

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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-132379 A（株式会社ブリヂストン）2009.06.18, 請求項1, 段落【0042】 - 【0044】, 図1 & US 2009/0114328 A1 & EP 2058359 A1 & CN 101428530 A & KR 10-2009-0046735 A	1, 6-8 2-5
Y	JP 8-156188 A（ダイセル・ヒュルス株式会社）1996.06.18, 段落【0010】, 【0012】, 【0022】, 【0025】（ファミリーなし）	2-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鶴江 陽介

3 W

3 6 2 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-96660 A (住友ゴム工業株式会社) 2012. 05. 24, 請求項 1, 段落【0034】, 全図 & US 2013/0199687 A & WO 2012/060126 A1 & CN 103201122 A	1-8
A	JP 3-157206 A (株式会社ブリヂストン) 1991. 07. 05, 第 4 頁右上欄 第 15 行-左下欄第 3 行 & US 5016698 A & EP 0414471 A2	1-8
A	JP 2003-320618 A (ダイセル・デグサ株式会社) 2003. 11. 11, 段落 【0010】 - 【0013】, 【0028】 (ファミリーなし)	1-8