

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第5区分

【発行日】令和2年2月6日(2020.2.6)

【公開番号】特開2019-1362(P2019-1362A)

【公開日】平成31年1月10日(2019.1.10)

【年通号数】公開・登録公報2019-001

【出願番号】特願2017-118905(P2017-118905)

【国際特許分類】

B 6 0 C	9/00	(2006.01)
C 0 9 J	167/00	(2006.01)
B 6 0 C	5/01	(2006.01)
C 0 9 J	7/00	(2018.01)
C 0 9 J	109/06	(2006.01)
B 6 0 C	15/04	(2006.01)
B 6 0 C	9/22	(2006.01)

【F I】

B 6 0 C	9/00	K
C 0 9 J	167/00	
B 6 0 C	5/01	A
C 0 9 J	7/00	
C 0 9 J	109/06	
B 6 0 C	15/04	G
B 6 0 C	9/22	A

【手続補正書】

【提出日】令和1年12月20日(2019.12.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0193

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0193】

[実施例3]

<樹脂金属複合部材の作製>

上述の第一の実施形態のタイヤの製造方法における樹脂コード部材成形工程に従い、平均直径1.15mmのマルチフィラメント(0.35mmのモノフィラメント(スチール製、強力：280N、伸度：3%)7本を撚った撚り線)に、加熱溶融した表1に示す組成の接着層形成用組成物(すなわち、「TPC-1」と「SEBS-5」との混合物)を付着させて接着層となる層を形成した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0194

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0194】

次いで、接着層となる層の外周に、押出機にて押し出した表1に示す組成の被覆樹脂層形成用組成物(すなわち、被覆樹脂P-1)を付着させて被覆し、冷却した。なお、押出条件は、金属部材の温度を200℃、被覆樹脂の温度を240℃、押出速度を30m/minとした。

以上のようにして、マルチフィラメント（金属部材）の外周が、接着層形成用組成物（「T P C - 1」と「S E B S - 5」との混合物）で形成された接着層を介して、被覆樹脂層形成用組成物（被覆樹脂P - 1）で形成された被覆樹脂層で被覆された構造を有する樹脂金属複合部材を作製した。樹脂金属複合部材における接着層の平均厚み及び被覆樹脂層の平均厚みを表1に示す。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 9 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 9 6】

#### <引張弾性率の測定>

また、上記タイヤの作製とは別に、上記タイヤの加熱（トレッドゴムの加硫）の条件を再現した弾性率測定用試料を準備した。

具体的には、射出成形にて表1に示す組成の被覆樹脂層形成用組成物（すなわち、被覆樹脂P - 1）で形成した厚さ2mmの板を作製し、J I S 3のダンベル試験片を打ち抜いた被覆樹脂層弾性率測定サンプルを用意した。また、同様に、射出成形にて表1に示す組成の接着層形成用組成物（すなわち、「T P C - 1」と「S E B S - 5」との混合物）で形成した厚さ2mmの板を作製し、J I S 3のダンベル試験片を打ち抜いた接着層弾性率測定サンプルを用意した。

これらのサンプルに対してタイヤと同様の熱履歴を加えるべく、実施例・比較例に記載のタイヤと同条件で加硫したタイヤを用いて、加硫中におけるタイヤセンターライン部付近の樹脂金属複合部材の接着層部温度を測定し、測定により得られた温度条件および、加硫にかかった時間でサンプルの加熱処理を行い、加熱処理後のサンプルをそれぞれ「被覆樹脂層弾性率測定用試料」及び「接着層弾性率測定用試料」とした。

得られた「被覆樹脂層弾性率測定用試料」及び「接着層弾性率測定用試料」を用い、それぞれ被覆樹脂層の引張弾性率及び接着層の引張弾性率を前述の方法により測定した。結果を表1に示す。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 9 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 9 8】

#### <海島構造の確認>

上記接着層弾性率測定用試料を用いて、接着層における海島構造の有無を確認した。

具体的には、接着層を原子間力顕微鏡（A F M）によって観察したところ、「T P C - 1」の硬化物を含有する連続相（海部）と、「S E B S - 5」の硬化物を含有する不連続相（島部）と、を有する海島構造が確認された。

#### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 9 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 9 9】

#### [実施例6～8、実施例13、比較例1]

接着層の形成に用いる接着層形成用組成物の組成（T P C - 1～E P T P S - 8）、及び、被覆樹脂層の形成に用いる被覆樹脂層形成用組成物の組成（被覆樹脂P - 1～被覆樹脂P - 2）を、表1に示すものに変更した以外は、実施例3と同様にしてタイヤを作製した。なお、表1中、組成における空欄は、該当する成分を含んでいないことを意味する。

樹脂金属複合部材における接着層の平均厚み及び被覆樹脂層の平均厚みを表1に示す。また、実施例3と同様にして、「被覆樹脂層弾性率測定用試料」及び「接着層弾性率測定用試料」を作製し、それぞれ被覆樹脂層の引張弾性率及び接着層の引張弾性率を測定した。結果を表1に示す。

また、実施例3と同様にして、「接着層弾性率測定用試料」を用い、水バリア性の改善度を評価した。結果を表1に示す。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0200

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0200】

また、実施例3と同様にして、「接着層弾性率測定用試料」を用い、海島構造の確認を行った。その結果、実施例6～実施例8、及び実施例13においては、「TPC-1」の硬化物を含有する連続相（海部）と、「SEBS-3」～「EPTPS-8」の少なくともいすれかを含む組成物の硬化物を含有する不連続相（島部）と、を有する海島構造が確認された。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0202

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0203

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0204

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0204】

【表1】

		実施例					比較例	
		3	6	7	8	13		
被覆樹脂層	組成	被覆樹脂P-1	100	100	100	100	20	100
		被覆樹脂P-2					80	
		平均厚み(μm)	470	470	470	470	470	470
		引張弾性率(MPa)	140	140	140	140	240	140
接着層	組成	TPC-1	70	70	70	70	80	100
		SEBS-3		25	20	10	20	
		SEBS-5	30					
		EPTPS-8		5	10	20		
		平均厚み(μm)	30	30	30	30	30	30
		引張弾性率(MPa)	130	190	200	210	200	300
		水バリア改善度(%)	A(27)	B(22)	B(19)	B(11)	B(17)	C(0)
評価	金属初期接着性試験	B	B	B	B	B	A	

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0205

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0205】

表中の成分は、次のとおりである。

(被覆樹脂層)

- ・ P - 1 : 東レ・デュポン社製、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、「ハイトレル5557」、融点207
- ・ P - 2 : 東レ・デュポン社製、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、「ハイトレル6347」、融点215

## 【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0206

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0206】

(接着層)

- ・ TPC - 1 : 三菱化学社製、無水マレイン酸変性ポリエステル系熱可塑性エラストマー、「プリマロイ - AP GQ730」、融点204、弹性率300 MPa

## 【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0207

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0207】

- ・ SEBS - 3 : 旭化成社製、水添スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン - ポリ(エチレン - ブチレン) - ポリスチレンブロック共重合体(SEBS)、品名:「タフテックH1041」、スチレン比率:30質量%、不飽和度:20%以下

・ S E B S - 5 : 旭化成社製、水添スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン - ポリ(エチレン - ブチレン) - ポリスチレンブロック共重合体 (S E B S) 、品名：「タフテックH 1 2 2 1」、スチレン比率：12質量%、不飽和度：20%以下

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0208

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0209

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0209】

・ E P T P S - 8 : 株式会社ダイセル製、エポキシ基を有する不飽和スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン - ポリブタジエン - ポリスチレンブロック共重合体 (S B S) のエポキシ化物、品名：「エポフレンド C T 3 1 0」、スチレン比率：40質量%、エポキシ当量：1850 ~ 2250 g / eq

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0210

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0211

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0212

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0213

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0214

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0215

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 2 1 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 2 1 6】

接着層が極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有する連続相と  
スチレン系エラストマーを含有する不連続相とを有し、接着層全体に対する連続相の割合  
が 60 質量 % 以上 93 質量 % 以下である樹脂金属複合部材を用いた本実施例では、比較例  
に比べ、接着耐久性及び湿熱耐久性の両方に優れる。