

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7314159号
(P7314159)

(45)発行日 令和5年7月25日(2023.7.25)

(24)登録日 令和5年7月14日(2023.7.14)

(51)国際特許分類	F I		
B 6 0 C 13/00 (2006.01)	B 6 0 C 13/00	E	
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C 13/00	C	
	B 6 0 C 1/00	B	

請求項の数 10 (全14頁)

(21)出願番号	特願2020-546071(P2020-546071)	(73)特許権者	000005278
(86)(22)出願日	令和1年9月12日(2019.9.12)		株式会社ブリヂストン
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/035876		東京都中央区京橋三丁目1番1号
(87)国際公開番号	WO2020/054799	(74)代理人	100147485
(87)国際公開日	令和2年3月19日(2020.3.19)		弁理士 杉村 憲司
審査請求日	令和4年8月29日(2022.8.29)	(74)代理人	230118913
(31)優先権主張番号	特願2018-173007(P2018-173007)		弁護士 杉村 光嗣
(32)優先日	平成30年9月14日(2018.9.14)	(74)代理人	100119530
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 富田 和幸
		(74)代理人	100179866
			弁理士 加藤 正樹
		(72)発明者	武者 信一
			東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式
			会社ブリヂストン内
		(72)発明者	武田 洋平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 タイヤ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリウレタンフォーム層がタイヤの外層に積層されており、
前記ポリウレタンフォーム層において、ポリウレタンフォームの表面にバインダー層が設けられており、
前記ポリウレタンフォーム層の厚さが、1～20mmであり、
前記ポリウレタンフォームが、意匠性物質を含み、
前記意匠性物質が、カーボンブラック、顔料、金属微粒子、蓄光性粉末、蛍光性粉末、再帰反射粒子、カラーフロップ性粒子およびクロミック材料からなる群より選択される、
タイヤ（ただし、以下の(i)の保護膜を有するタイヤ、(ii)の保護膜を有するタイヤおよび(iii)の保護膜を有するタイヤを除く。

10

(i)特開2017-193675号公報の請求項1に記載の、シリカおよび水酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の無機充填材を3～20質量%含む保護膜；
(ii)特開2017-193675号公報の比較例2に記載の、カーボンブラックを3.2質量%含み、厚さが150μmである保護膜；
(iii)特開2017-193675号公報の比較例3に記載の、シリカを25質量%含み、厚さが150μmである保護膜。)。

【請求項2】

前記ポリウレタンフォームのセル径が、500μm以下であり、
前記意匠性物質が、カーボンブラック、顔料、金属微粒子、蓄光性粉末、蛍光性粉末、

20

再帰反射粒子、カラーフロップ性粒子およびクロミック材料からなる群より選択される、請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 3】

前記ポリウレタンフォームのセル径が、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、

前記意匠性物質が、顔料、金属微粒子、蓄光性粉末、蛍光性粉末、再帰反射粒子、カラーフロップ性粒子およびクロミック材料からなる群より選択される、請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 4】

前記ポリウレタンフォームの通気量が、厚さ 2 mm において $30 \sim 500\text{ cc/ccm}^2/\text{sec}$ である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のタイヤ。

10

【請求項 5】

前記意匠性物質が、前記バインダー層を介して前記ポリウレタンフォームに担持されている、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 6】

前記バインダー層のバインダーが、ウレタン系樹脂およびアクリル系樹脂からなる群より選択される 1 種以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 7】

前記カーボンブラックが、ファーネスブラックからなる群より選択される 1 種以上である、請求項 1 または 2 に記載のタイヤ。

【請求項 8】

20

前記意匠性物質が、粒子を含み、当該粒子の最大径が、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 9】

2 以上の異なる前記ポリウレタンフォーム層が、積層されておおよび／または組み合わせられて、タイヤの外層に積層されている、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 10】

前記外層が、サイドウォール部の外層である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、タイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

サイドウォールやトレッドを含めてタイヤは、常に大気に触れており、大気中のオゾンによる劣化のため、タイヤにクラックが発生しやすいため改善が望まれている。さらに、タイヤは車両の走行中に変形を繰り返しているため、最初は微小なクラックであっても、クラックが伸展して、目に見える大きなクラックになり、タイヤの外観を損なうことがある。

【0003】

40

タイヤの外部表面をオゾンに対して保護するため、例えば、特許文献 1 では、本来親和性に乏しい、ジエン系ゴム組成物とポリウレタン間の接着に際し、ジエン系ゴム組成物表面を官能基化し、化学結合を通じて接着されたポリウレタンコーティング層を塗布により形成する方法が示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特表 2003 - 535762 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 5 】

しかし、ウレタン保護膜は、湿熱環境に弱く、経年によってベタついたり、ツヤが失われるという問題がある。

【 0 0 0 6 】

また、本発明者らは、意匠性など外観に優れる、新規なタイヤの開発に着目した。

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明は、長期にわたって優れた外観を維持可能なタイヤを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明に係るタイヤは、ポリウレタンフォーム層がタイヤの外層に積層されており、前記ポリウレタンフォーム層において、ポリウレタンフォームの表面にバインダー層が設けられている、タイヤである。

本発明に係るタイヤは、長期にわたって優れた外観を維持可能である。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、長期にわたって優れた外観を維持可能なタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明の実施形態について説明する。これらの記載は、本発明の例示を目的とするものであり、本発明を何ら限定するものではない。

【 0 0 1 1 】

本発明では、2以上の実施形態を適宜組み合わせることができる。

【 0 0 1 2 】

(タイヤ)

本発明に係るタイヤは、ポリウレタンフォーム層がタイヤの外層に積層されており、前記ポリウレタンフォーム層において、ポリウレタンフォームの表面にバインダー層が設けられている、タイヤである。

【 0 0 1 3 】

< ポリウレタンフォーム層 >

本発明に係るタイヤは、ポリウレタンフォーム層がタイヤの外層に積層されている。そして、ポリウレタンフォーム層において、ポリウレタンフォームの表面(ポリウレタンの気泡の内表面を含む)にバインダー層が設けられている。

【 0 0 1 4 】

・ ポリウレタンフォーム

ポリウレタンフォームは、ウレタンが分子鎖中に不飽和結合を有しないため、タイヤの耐オゾンクラック性に寄与する。ポリウレタンフォームは、特に限定されず、公知のポリウレタンフォームを用いることができる。また、ポリウレタンフォームは、例えば、発泡剤などによってポリウレタン樹脂を発泡成形したものをを用いることができる。

【 0 0 1 5 】

ポリウレタン樹脂は、例えば、ポリオールとポリイソシアネートとから形成されるウレタン樹脂などが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

ポリオールとしては、例えば、低分子ポリオール、高分子ポリオールなどが挙げられる。ポリオールは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 1 7 】

低分子ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、エリスリトール、ソルビトールなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

高分子ポリオールとしては、例えば、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオールなどが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

ポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレントリメチロールプロパンエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールエーテル、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレントリメチロールプロパンエーテル、ポリオキシプロピレンソルビトールエーテル、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレントリメチロールプロパンエーテル、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンソルビトールエーテル、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンビスフェノール A エーテルなどのポリオキシアルキレン - ポリオールなどが挙げられる。

10

【 0 0 2 0 】

ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、ポリエチレンアジペートポリオール、ポリブチレンアジペートポリオール、ポリエチレン・ブチレンアジペートポリオール、ポリエチレンテレフタレートポリオールなどが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

低分子ポリオール、高分子ポリオールは、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【 0 0 2 2 】

ポリイソシアネートとしては、例えば、4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I)、トリレンジイソシアネート (T D I)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、o - トルイジンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートなどが挙げられる。ポリイソシアネートは、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 2 3 】

ポリウレタンフォームは、軟質フォーム、半硬質フォームまたは硬質フォームのいずれでもよい。

30

【 0 0 2 4 】

ポリウレタンフォームの気泡構造は、特に限定されず、独立気泡構造、連続気泡構造、または独立気泡構造と連続気泡構造とが混在している気泡構造（以下、単に「混在気泡構造」という）のいずれでもよい。ポリウレタンフォームの気泡構造は、バインダーおよびカーボンブラックなどの物質の含浸性の観点から、連続気泡構造、または混在気泡構造が好ましく、連続気泡構造がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

ポリウレタンフォームのセル径は、適宜調節すればよく、例えば、2 5 0 μ m 以上、1 0 m m 以下である。セル径は、J I S K 6 4 0 0 - 1 附属書 1 に従いセル数(個/ 2 5 m m)を測定後に算出する。

40

【 0 0 2 6 】

一実施形態では、ポリウレタンフォームのセル径は、1 0 m m 以下、5 m m 以下、3 m m 以下、1 m m 以下、9 0 0 μ m 以下、8 0 0 μ m 以下、7 0 0 μ m 以下、6 0 0 μ m 以下、5 0 0 μ m 以下、4 5 0 μ m 以下、4 0 0 μ m 以下、3 5 0 μ m 以下、3 0 0 μ m 以下、2 5 0 μ m 以下、2 0 0 μ m 以下、1 5 0 μ m 以下、または1 0 0 μ m 以下である。別の実施形態では、ポリウレタンフォームのセル径は、2 5 0 μ m 以上、3 0 0 μ m 以上、3 5 0 μ m 以上、4 0 0 μ m 以上、5 0 0 μ m 以上、6 0 0 μ m 以上、7 0 0 μ m 以上、8 0 0 μ m 以上、9 0 0 μ m 以上、1 m m 以上、3 m m 以上、または5 m m 以上である。

50

【0027】

ポリウレタンフォームの通気量は、適宜調節すればよく、例えば、厚さ2mmにおいて $30 \sim 500 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 、より好ましくは $60 \sim 150 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ である。また、通気量の測定は、JIS K 6400-7に従い行う。一実施形態では、ポリウレタンフォームの通気量($\text{cc/cm}^2/\text{sec}$)は、30以上または60以上であり、500以下、200以下、150以下または100以下である。

【0028】

本発明に係るタイヤは、前記ポリウレタンフォームの通気量が、厚み2mmにおいて $30 \sim 500 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ であることが好ましい。

10

これにより、バインダー及び粒子の含浸性、タイヤとしての耐クラック性のバランス向上の効果がある。

【0029】

ポリウレタンフォームの厚みは、通常、ポリウレタンフォーム層の厚みと実質的に同じまたは同じである。ポリウレタンフォームの厚みは、適宜調節すればよく、例えば、 $0.5 \sim 50 \text{ mm}$ 、好ましくは $1 \sim 20 \text{ mm}$ である。

【0030】

ポリウレタンフォームは、市販品を用いてもよい。ポリウレタンフォームの市販品としては、例えば、ブリヂストンケミテック社製の商品名「エバーライト(登録商標) HZCD」、「エバーライト(登録商標) HZ」、「エバーライト(登録商標) CD」、「エバーライト(登録商標) HR」、「エバーライト(登録商標) ZC」などの「エバーライト(登録商標)」シリーズなどが挙げられる。

20

【0031】

・バインダー層

本発明に係るタイヤにおいて、バインダー層は、ポリウレタンフォームの表面(ポリウレタンの気泡の内表面を含む)に設けられたバインダーの層である。これによって、ポリウレタンフォーム層の耐湿熱性が向上し、タイヤのツヤが保たれ、長期にわたって優れた外観を維持可能である。

【0032】

バインダー層を形成するバインダーとしては、特に限定されず、公知のバインダーを用いることができる。バインダーとしては、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ブタジエン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、クロロプレンゴムなどが挙げられる。バインダーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0033】

アクリル系樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、アクリル酸-スチレン共重合体樹脂、アクリル酸-酢酸ビニル共重合体樹脂などが挙げられる。

【0034】

一実施形態では、バインダーは、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂およびフッ素系樹脂からなる群より選択される1種以上である。

40

【0035】

本発明に係るタイヤは、前記バインダー層のバインダーが、ウレタン系樹脂およびアクリル系樹脂からなる群より選択される1種以上であることが好ましい。

これにより、タイヤの外観がより向上する。

【0036】

バインダーは、バインダーと溶剤(例えば、水および有機溶剤など)を含む溶液として用いてもよいし、あるいは、バインダーの溶液に後述する意匠性物質を組み合わせた材料、例えば、アクリル樹脂系塗料などを用いてもよい。

【0037】

50

バインダーの量は、特に限定されず、適宜調節すればよい。例えば、バインダーの量は、ポリウレタンフォーム 100 質量部に対して、12 ~ 90 質量部である。

【0038】

ポリウレタンフォームの表面にバインダー層を設ける方法は、特に限定されず、適宜選択すればよい。例えば、ポリウレタンフォームの発泡成形前の発泡原液にバインダーを混合して、発泡成形することでポリウレタンフォームの表面にバインダー層を設けてもよいし、発泡成形後のポリウレタンフォームにバインダーを接触させて、ポリウレタンフォームの表面にバインダー層を設けてもよい。

【0039】

発泡成形後のポリウレタンフォームにバインダーを接触させる場合、例えば、シート状、円盤状などの任意の形状の発泡成形後のポリウレタンフォームに圧力をかけて圧縮して、その圧縮したポリウレタンフォームをバインダーの溶液に浸漬し、バインダーの溶液中で圧力を解除してポリウレタンフォームを膨張させて、次いで乾燥することによって、ポリウレタンフォームのセルにバインダーが含浸して、バインダー層をポリウレタンフォームの表面（例えば、セルの壁面など）に設けることができる。あるいは、例えば、シート状、円盤状などの任意の形状のポリウレタンフォームをバインダーの溶液に浸漬し、浸漬中のポリウレタンフォームに任意に圧力の適用と解除を1回または複数回行い、ポリウレタンフォームのセルにバインダーを含浸させて接触させ、次いで乾燥することでバインダー層をポリウレタンフォームの表面（例えば、セルの壁面など）に設けることができる。

【0040】

・意匠性物質

本発明において、意匠性物質は、タイヤの意匠性の向上に寄与し得る物質をいう。

【0041】

本発明に係るタイヤは、前記ポリウレタンフォームが、意匠性物質を含むことが好ましい。

これにより、タイヤの意匠性が高まる。

【0042】

本発明において、「ポリウレタンフォームが、意匠性物質を含む」とは、ポリウレタンフォームが意匠性物質を含めばよく、例えば、前述したポリウレタンフォームの発泡前の発泡原液に意匠性物質を添加して発泡成形して得られたポリウレタンフォームが、ポリウレタンフォームの少なくとも一部（例えば、ポリウレタンフォームの表面、セル内など）に意匠性物質を含む態様と、発泡後のポリウレタンフォームに意匠性物質を接触させることでポリウレタンフォームが、ポリウレタンフォームの少なくとも一部（例えば、ポリウレタンフォームの表面、セル内など）に意匠性物質を含む態様との両方を含む。さらに、後者の態様の場合、ポリウレタンフォームの少なくとも一部に意匠性物質が接触していればよく、例えば、ポリウレタンフォームのセル内にバインダー層を介して意匠性物質が担持されていてもよいし、ポリウレタンフォームのセル内にバインダー層を介さずに意匠性物質が担持されていてもよい。

【0043】

本発明に係るタイヤは、前記意匠性物質が、前記バインダー層を介して前記ポリウレタンフォームに担持されていることが好ましい。

これにより、タイヤの優れた外観が、より長期間維持される。

【0044】

意匠性物質を、バインダー層を介してポリウレタンフォームに担持させるためには、例えば、前述したように、発泡成形後のポリウレタンフォームに圧力をかけて圧縮して、その圧縮したポリウレタンフォームを、バインダーと意匠性物質を含む溶液に浸漬し、その溶液中で圧力を解除してポリウレタンフォームを膨張させて、次いで乾燥する方法や、発泡成形後のポリウレタンフォームに、意匠性物質を混合したバインダーの溶液を塗布して乾燥する方法などが挙げられる。

【0045】

10

20

30

40

50

意匠性物質としては、タイヤの外観ないし意匠性の向上に寄与する成分であれば特に限定されない。意匠性物質は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

【００４６】

本発明に係るタイヤは、前記意匠性物質が、カーボンブラック、顔料、金属微粒子、蓄光性粉末、蛍光性粉末、再帰反射粒子、カラーフロップ性粒子およびクロミック材料からなる群より選択されることが好ましい。

これにより、タイヤの外観がより向上する。

【００４７】

・カーボンブラック

意匠性物質としてカーボンブラックを用いると、経年によるポリウレタンフォーム層の変色、例えば茶色への変色を抑制してタイヤが黒色である状態を長期にわたって維持することができ、また、タイヤの外層に積層したポリウレタンフォーム層に微小なクラックが生じたとしても、クラックを目立ちにくくするため、タイヤの外観に優れる。なお、本発明では、カーボンブラックは、顔料に含めないものとする。

【００４８】

カーボンブラックとしては、特に限定されず、公知のカーボンブラックを用いることができる。カーボンブラックとしては、例えば、ＦＥＦ、ＳＲＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦグレードなどが挙げられる。

【００４９】

本発明に係るタイヤは、前記カーボンブラックが、ファーネスブラックからなる群より選択される１種以上であることが好ましい。

これにより、耐クラック性を保持しながら、タイヤの外観が向上する。

【００５０】

意匠性物質としてカーボンブラックを用いる場合、カーボンブラックの粒子径は、特に限定されず、適宜調節すればよく、例えば、１０～４００ｎｍである。

【００５１】

意匠性物質としてカーボンブラックを用いる場合、ポリウレタンフォームのセル径は、５００μｍ以下であることが好ましい。これにより、ポリウレタンフォームの耐変色性と耐オゾンクラック性をより高めることができる。意匠性物質としてカーボンブラックを用いる場合、ポリウレタンフォームのセル径は、４５０μｍ以下、４００μｍ以下、または３００μｍ以下であることがより好ましい。

【００５２】

・顔料

意匠性物質として顔料を用いると、ポリウレタンフォーム層の色を様々な色に設定することができるため、タイヤの意匠性がより高まる。

【００５３】

顔料としては、特に限定されず、公知の顔料を用いることができる。顔料は、例えば、無機顔料、有機顔料などが挙げられる。

【００５４】

無機顔料としては、例えば、亜鉛華、亜鉛末、亜鉛化鉛、アルミニウム顔料、一酸化鉛、雲母状酸化鉄顔料、塩基性クロム酸鉛、塩基性炭酸鉛、鉛丹、鉛白、黄鉛、オーカー、カオリン、クレー、群青、黒鉛、ご粉、紺青、酸化鉄顔料、酸化鉄粉、シアナミド鉛、重質炭酸カルシウム、ジンククロメート、タルク、地の粉、沈降炭酸カルシウム、沈降硫酸バリウム、鉄黄、鉄黒、との粉、二酸化チタン、白亜、バライト粉、べんがら、リサージなどが挙げられる。

【００５５】

有機顔料としては、例えば、溶性アゾレッド、モノアゾイエロー、モノアゾレッド、ジスアゾイエロー、ジスアゾオレンジ、縮合アゾ顔料などのアゾ系顔料；銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン、コバルトフタロシアニンブルーなどのフタロシアニ

10

20

30

40

50

ン系顔料などが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

顔料の粒子径は、特に限定されず、適宜調節すればよく、例えば 5 0 ~ 1 8 0 n m である。

【 0 0 5 7 】

・金属微粒子

意匠性物質として金属微粒子を用いると、例えば、ポリウレタンフォーム層が、メタリックカラーを呈色したり、厚みによって色調を変化させたりすることができるため、タイヤの意匠性がより高まる。

【 0 0 5 8 】

金属微粒子の金属としては、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、モリブデン、ニッケル、鉄、亜鉛、チタン、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスニウムなどが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

金属微粒子としては、例えば、特開 2 0 1 7 - 1 2 8 4 6 9 号公報、国際公開第 2 0 1 3 / 0 3 9 1 8 0 号公報などに記載の金属ナノ粒子などを用いてもよい。

【 0 0 6 0 】

・蓄光性粉末

意匠性物質として蓄光性粉末を用いると、例えば、夜間などにポリウレタンフォーム層が発光するルミネセンス現象を発現することができるため、タイヤの意匠性がより高まる。

【 0 0 6 1 】

蓄光性粉末としては、特に限定されず、公知の蓄光性粉末を用いることができる。蓄光性粉末としては、例えば、組成式： $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ 、 $SrAl_2O_4:Eu, Dy + Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy + CaAl_2O_4:Eu, Nd$ 、 $CaAl_2O_4:Eu, Nd$ 、 $ZnS:Cu, Mn, Co$ 、 $ZnS:Cu$ などが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

蓄光性粉末の市販品としては、例えば、根本特殊化学社製の G シリーズなどの薄黄緑発光色顔料、B G シリーズなどのブルーグリーン発光色顔料などが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

・蛍光性粉末

意匠性物質として蛍光性粉末を用いると、例えば、紫外線によってポリウレタンフォーム層が発光するルミネセンス現象を発現することができるため、タイヤの意匠性がより高まる。さらに、明け方、夕暮れ、曇り、霧、雨天など可視光線の弱い状況下でも、蛍光性粉末は紫外線で発光するため視認性に優れ、歩行者や他の車のドライバーなどからの視認性が高まり、安全性の向上にもつながる。

【 0 0 6 4 】

蛍光性粉末としては、特に限定されず、公知の蛍光性粉末を用いることができる。蛍光性粉末としては、例えば、特開 2 0 1 1 - 1 4 0 5 8 5 号公報、特開 2 0 0 5 - 3 1 4 5 4 0 号公報に記載の蛍光顔料などが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

・再帰反射粒子

意匠性物質として再帰反射粒子を用いると、例えば、光源からポリウレタンフォーム層に入射する光を光源に対して反射することができるため、タイヤの意匠性がより高まる。

【 0 0 6 6 】

再帰反射粒子としては、特に限定されず、公知の再帰反射粒子を用いることができる。再帰反射粒子としては、例えば、チタンバリウム系ガラスなどが挙げられる。

【 0 0 6 7 】

再帰反射粒子の市販品としては、例えば、ユニチカ社製の商品名「UB - 0 5 2 NH」、
「UB - 1 2 NH」、「UB - 2 3 NH」、「UB - 3 4 NH」、「UB - 4 5 NH」

10

20

30

40

50

などのUBシリーズなどが挙げられる。

【0068】

・カラーフロップ性粒子

本発明において、カラーフロップ性粒子とは、角度や距離によって色調を変化させる性質を有する粒子をいう。意匠性物質としてカラーフロップ性粒子を用いると、例えば、タイヤを見る角度やタイヤからの距離によって色調が変化するため、タイヤの意匠性がより高まる。

【0069】

カラーフロップ性粒子としては、特に限定されず、公知のカラーフロップ性粒子を用いることができる。カラーフロップ性粒子としては、例えば、特開2012-031232号公報などに記載の干渉金属顔料などが挙げられる。

10

【0070】

カラーフロップ性粒子の市販品としては、例えば、東洋アルミニウム社製の干渉色アルミニウム顔料「クロマシャイン（登録商標）」などが挙げられる。

【0071】

・クロミック材料

本発明において、クロミック材料は、例えば、温度、水分、光（例えば紫外線）などの外部刺激によって色が変化ないし発色する材料をいう。意匠性物質としてクロミック材料を用いると、例えば、上述した外部刺激によって色が変化ないし発色するため、タイヤの意匠性がより高まる。

20

【0072】

クロミック材料としては、特に限定されず、公知のクロミック材料を用いることができる。クロミック材料としては、例えば、特開2009-019195号公報に記載の可逆熱変色性マイクロカプセル顔料などの示温材料（サーモクロミック材料）、特開2010-208040号公報に記載の低屈折率顔料と透明性金属光沢顔料などのハイドロクロミック材料、特開2004-255041号公報に記載の有機フォトクロミック化合物などのフォトクロミック材料などが挙げられる。

【0073】

本発明に係るタイヤは、前記ポリウレタンフォームのセル径が、500 μ m以下であり、前記意匠性物質が、カーボンブラック、顔料、金属微粒子、蓄光性粉末、再帰反射粒子、カラーフロップ性粒子およびクロミック材料からなる群より選択されることが好ましい。これにより、タイヤの外観がより向上する。

30

【0074】

本発明に係るタイヤは、前記ポリウレタンフォームのセル径が、500 μ m以上であり、前記意匠性物質が、顔料、金属微粒子、蓄光性粉末、再帰反射粒子、カラーフロップ性粒子およびクロミック材料からなる群より選択されることが好ましい。これにより、タイヤの意匠性がより高まる。

【0075】

一実施形態では、前記ポリウレタンフォームのセル径が、500 μ mより大きく、前記意匠性物質が、顔料、金属微粒子、蓄光性粉末、再帰反射粒子、カラーフロップ性粒子およびクロミック材料からなる群より選択される。

40

【0076】

本発明に係るタイヤは、前記意匠性物質が、粒子を含み、当該粒子の最大径が、250 μ m以下であることが好ましく、100 μ m以下であることがより好ましい。

これにより、タイヤの外観が向上する。

【0077】

意匠性物質の量は、特に限定されず、適宜調節すればよい。例えば、意匠性物質の量は、バインダー100質量部に対して、1～100質量部、または5～435質量部である。

【0078】

<その他の成分>

50

ポリウレタンフォーム層は、上述した成分以外に、触媒、消泡剤、発泡剤、界面活性剤、硬化剤などを、本発明の趣旨に反しない範囲で含んでいてもよい。

【0079】

(ポリウレタンフォーム層の調製方法)

ポリウレタンフォーム層の調製方法は、特に限定されず、例えば、ポリオールおよびポリイソシアネート、ならびに任意に、触媒、消泡剤、発泡剤、意匠性物質、バインダーなどを有する発泡原液を発泡成形してポリウレタンフォームを得ることができる。発泡原液を発泡成形してポリウレタンフォームを得る方法は、特に限定されず、例えば、特開2011-079232号公報に記載の方法など、公知の方法を用いることができる。

【0080】

あるいは、前述したように、発泡成形後のポリウレタンフォームにバインダーや意匠性物質を含む溶液を接触させて、ポリウレタンフォームの表面にバインダー層を設けて、ポリウレタンフォーム層を調製してもよい。

【0081】

本発明に係るタイヤでは、タイヤの少なくとも一部の外層にポリウレタンフォーム層が積層されていればよい。例えば、タイヤのサイドウォール部、トレッド部などの外層にポリウレタンフォーム層が積層されていてもよい。

【0082】

本発明に係るタイヤは、前記外層が、サイドウォール部の外層であることが好ましい。

これにより、より効果的にタイヤの外観を向上することができる。

【0083】

本発明に係るタイヤは、2以上の異なる前記ポリウレタンフォーム層が、積層されておよび/または組み合わせられて、タイヤの外層に積層されていてもよい。例えば、サイドウォール部の外層の一部では、意匠性物質として赤色顔料を含むポリウレタンフォーム層が積層されており、サイドウォール部の外層の別の一部では、意匠性物質として黒色顔料を含むポリウレタンフォーム層が積層されていてもよい。あるいは、例えば、サイドウォール部の外層の一部では、意匠性物質として顔料を含むポリウレタンフォーム層が積層されており、サイドウォール部の外層の別の一部では、意匠性物質として蓄光性粉末を含むポリウレタンフォーム層が積層されていてもよい。あるいは、サイドウォール部の外層に、第1のポリウレタンフォーム層が積層され、その第1のポリウレタンフォーム層上に、第2のポリウレタンフォーム層が積層されていてもよい。

【0084】

ポリウレタンフォーム層を外層に積層するタイヤとしては、特に限定されず、公知のタイヤを用いることができる。例えば、タイヤとしては、乗用車用タイヤ、レース用タイヤ、一輪車用タイヤ、二輪車用タイヤ、三輪車用タイヤ、航空機用タイヤ、建設車両用タイヤ、農業機械用タイヤなどが挙げられる。

【実施例】

【0085】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は、本発明の例示を目的とするものであり、本発明を何ら限定するものではない。

【0086】

実施例で使用した材料の詳細は以下のとおりである。

【0087】

・ポリウレタンフォーム

ブリヂストンケミテック社製の商品名「HZCD」、独立気泡構造、セル径 = 350 μ m、厚さ2mmにおける通気量 = 150 cc / cm² / sec

・バインダー

アクリル系樹脂：エネックス社製の商品名「BS050301-1」、アクリルエマルジョン、表1中、アクリル系樹脂1と表記

ウレタン系樹脂：スズカファイン社製の商品名「水性ウレタンユニ」

10

20

30

40

50

フッ素系樹脂：イーテック社製の商品名「F 1 0 1」

・意匠性物質

カーボンブラック：御国色素社製の商品名「P S Mブラック1 2 5 7 8」、粒子径 = 1 7 0 ~ 2 1 0 μm 、ノニオン系界面活性剤含有、顔料固形分 = 4 0 . 5 %

顔料：御国色素社製の商品名「P S Mレッド」、アゾ系赤色顔料、ノニオン系界面活性剤含有、顔料固形分 = 3 2 . 0 %

・バインダーと意匠性物質が混合された材料

シンロイヒ社製の商品名「スーパー夜光アクリル」：アクリル系樹脂と蓄光性粉末の組み合わせ、淡黄色、粒子径 = 「4 ~ 7」 μm 、表1中、アクリル系樹脂2と表記

シンロイヒ社製の商品名「ルミノサインスイセイ」：アクリル系樹脂と蛍光性粉末の組み合わせ、オレンジ色、粒子径 = 4 ~ 7 6 μm 、表1中、アクリル系樹脂3と表記

10

【0 0 8 8】

・ゴムシート組成

スチレンブタジエンゴム (S B R) : J S R社製の「# 1 5 0 0」、1 0 0 質量部

カーボンブラック : N 3 3 9、2 7 質量部

シリカ：東ソー・シリカ社製の「ニプシル（登録商標） A Q」2 7 質量部

シランカップリング剤：2 . 5 質量部

プロセスオイル：1 5 質量部

老化防止剤：3 質量部

ステアリン酸：2 質量部

20

Z n O : 3 質量部

硫黄：1 . 5 質量部

加硫促進剤 (D P G) : 0 . 8 質量部

加硫促進剤 (D M) : 1 質量部

加硫促進剤 (N S) : 1 質量部

【0 0 8 9】

ポリウレタンフォーム層の作製

ポリウレタンフォーム：商品名「H Z C D」を表1に示す各実施例のバインダー溶液に含侵して、次いで乾燥させ、ポリウレタンフォームの表面にバインダー層を設け、実施例1 ~ 6のポリウレタンフォーム層を作製した。

30

【0 0 9 0】

未加硫ゴムシート（寸法：1 5 c m × 1 5 c m、厚み2 m m）とポリウレタンフォーム層（寸法：1 5 c m × 1 5 c m、厚み2 m m）を重ね合わせ、1 6 0 1 5 分の条件で加硫を行い、ポリウレタンフォーム層が積層されたゴムサンプルを得た。そのゴムサンプルについて、以下に記載する、耐オゾンクラック性と、長期外観と、耐変色性について評価した。その結果を表1に合わせて示す。

【0 0 9 1】

< 耐オゾンクラック性 >

3年の通常使用を想定して、J I S K 6 2 5 9 : 2 0 0 4の「動的オゾン劣化試験」に準拠し、オゾン濃度5 0 p p h m、温度4 0 、0 . 5 H z、動的歪4 0 %で7日間、動的オゾン劣化試験を行った。ゴムサンプルのウレタン側の亀裂状態を、J I S K 6 2 5 9に従って以下の基準で評価した。

40

評価1：2 0 倍の拡大鏡を用いた目視で亀裂なし

評価2：肉眼で亀裂なし

評価3：亀裂少数で、肉眼で確認できるもの

【0 0 9 2】

< 長期外観 >

以下の基準で、製造直後のゴムサンプルのウレタン側外観（初期ゴムサンプル外観）と、上記動的オゾン劣化試験後のゴムサンプルのウレタン側外観（長期ゴムサンプル外観）を評価した。

50

評価 1 : ツヤがあり、かつ鮮やかな色を発現しているまたは一定条件下で光を発した

評価 2 : ツヤがあり、良好な外観

評価 3 : ツヤがない

【 0 0 9 3 】

< 耐変色性 >

上記動的オゾン劣化試験後のゴムサンプルの色状態を、以下の基準で評価した。

評価 1 : 茶色の変色が見られない

評価 2 : わずかに茶色の変色が見られる

評価 3 : 顕著な茶色の変色が見られる

【 0 0 9 4 】

10

20

30

40

50

【 表 1 】

ポリウレタンフォーム バインダー	セル径 種類	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
		ウレタン系樹脂 350 μm 100	アクリル系樹脂1 350 μm 100	アクリル系樹脂1 350 μm 100	フッ素系樹脂 350 μm 100	アクリル系樹脂2 350 μm 100	アクリル系樹脂3 350 μm 100	350 μm —
意匠性物質	バインダー全量(溶液)	—	—	—	—	—	—	—
	種類	—	—	カーボンブラック	赤色顔料	蓄光性粉末	蓄光性粉末	—
評価	CB/顔料全量(溶液)	—	—	25	25.5	—	—	—
	CB/顔料固形分量	—	—	10.1	8.16	—	—	—
	初期ゴムサンプル外観	1	1	1	2	2	2	2
	長期ゴムサンプル外観	1	1	1	2	1	1	3
	耐オゾンクラック性	2	2	1	2	2	2	3
	耐変色性	2	2	1	2	2	2	3

【 0 0 9 5 】

表 1 に示すように、本発明に係るゴムサンプルは、長期にわたって優れた外観を維持することができた。意匠性物質としてカーボンブラックを用いた実施例 3 では、さらに、経年による耐オゾンクラック性と耐変色性にも優れていた。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 6 】

本発明によれば、長期にわたって優れた外観を維持可能なタイヤを提供することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 東京都中央区京橋三丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン内
(72)発明者 浦田 智裕
東京都中央区京橋三丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン内
(72)発明者 中村 太亮
東京都中央区京橋三丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン内
審査官 岩本 昌大
(56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 9 3 6 7 5 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 1 0 5 3 7 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 3 1 9 8 4 3 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 4 0 1 5 2 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 9 4 8 5 3 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 6 0 C 1 / 0 0 - 1 9 / 1 2