

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4357593号
(P4357593)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月14日(2009.8.14)

(51) Int.Cl.

F 1

B 3 2 B 27/28 (2006.01)

B 3 2 B 27/28

B 3 2 B 25/08 (2006.01)

B 3 2 B 25/08

B 6 0 C 5/14 (2006.01)

B 6 0 C 5/14

A

B 6 0 C 5/14

Z

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2009-517890 (P2009-517890)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月29日(2008.5.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/060319
 (87) 国際公開番号 W02008/149909
 (87) 国際公開日 平成20年12月11日(2008.12.11)
 審査請求日 平成21年3月18日(2009.3.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-143774 (P2007-143774)
 (32) 優先日 平成19年5月30日(2007.5.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000006714
 横浜ゴム株式会社
 東京都港区新橋5丁目36番11号
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (72) 発明者 師岡 直之
 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

審査官 増田 亮子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低透過性積層体及びそれを用いた空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (i) エチレン含量が20～50mol%でケン化度が90%以上であるエチレンービニルアルコール共重合体50～90重量%、(ii) ϵ -カプロラクタム由来成分を90mol%以上含む脂肪族ポリアミド樹脂50～100重量%並びに(iii) 成分(i)及び(ii)の合計量100重量部に対して、スルホンアミド系可塑剤3～50重量部を含む熱可塑性樹脂組成物層と、(B) 少なくとも一層のゴム組成物層とを貼り合わせた、(B)層の厚み ϵ_B / (A)層厚み ϵ_A の比(ϵ_B / ϵ_A)が10以上である積層体を、130℃～210℃の温度範囲で熱処理してなる低透過性積層体。

【請求項2】

前記可塑剤(A) (iii) がN-アルキルベンゼンスルホンアミド、N-アルキル-p-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミドから選ばれる少なくとも1種の可塑剤である請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

脂肪族ポリアミド樹脂(A) (ii) がナイロン6及び/又は ϵ -カプロラクタム由来成分を90mol%以上含む、ナイロン6.66、ナイロン6.12及びナイロン6.66.12の少なくとも1種とのブレンドである請求項1又は2に記載の積層体。

【請求項4】

脂肪族ポリアミド樹脂(A) (ii) が脂肪族ポリアミドに対して0.5～15重量%の粘土鉱物で変性された変性脂肪族ポリアミド樹脂である請求項1又は2に記載の積層体。

10

20

【請求項 5】

前記ゴム組成物層（B）のゴム成分がブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ハロゲン化 p-アルキルスチレンブチレン共重合体ゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、天然ゴム、イソプレンゴム及びブタジエンゴムの少なくとも 1 種である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の積層体を用いた空気入りタイヤ。

【請求項 7】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の積層体をインナーライナーとして用いた空気入りタイヤ。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は低透過性積層体及びそれを用いた空気入りタイヤに関し、更に詳しくはエチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）を用いた低透過性積層体及び製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）とポリアミドは相溶性がよく、EVOH のガスバリアー性及び耐熱性・靱性・耐衝撃性などの両立が可能である（特許文献 1 参照）。しかしながら、混練や成形中に EVOH とポリアミドとの反応が進行し、成形物に粒が発生したり、反応して生成したゲルが成形用ダイに付着してしまうといった問題が発生し、長時間のロングラン成形性が困難であった。また、EVOH とポリアミドとの反応のため、EVOH の結晶性（結晶化度）が低下し、EVOH のガスバリアー性の大幅な低下が起こってしまうという問題があった。

20

ロングラン成形性を改善する目的で、特許文献 2 には有機酸を配合する処方が、特許文献 3 には 2 種のアルカリ土類金属塩を配合する処方が、特許文献 4 にはジアミン化合物とカルボン酸により末端が変性されたポリアミド系樹脂組成物を使用する処方の記載がある。更に、特許文献 5 には、ホウ酸化合物や酢酸塩等の金属化合物を配合する処方が、特許文献 6 には、中間層に 2 層 EVOH とポリアミド系樹脂からなる樹脂組成物が提案されている。

30

しかしながら、本発明者らが上記の各公開開示技術について、詳細に検討を行った結果、耐熱性とロングラン成形性の両立の点では十分でなく、更に改善された樹脂組成物が望まれている。

【特許文献 1】特開昭 58-129035 号公報

【特許文献 2】特開平 4-304253 号公報

【特許文献 3】特開平 7-97491 号公報

【特許文献 4】特開平 8-259756 号公報

【特許文献 5】特開平 4-13237 号公報

40

【特許文献 6】特開平 6-23924 号公報

【発明の開示】

【0003】

従って、本発明の目的は、前述の従来技術の問題点を克服して EVOH とポリアミドとの反応を効果的に抑制して、長時間の成形加工可能とすると共に、耐熱性及び優れたガスバリアー性の積層体を得ることにある。

本発明に従えば、（A）（i）エチレン含量が 20～50mol% でケン化度が 90% 以上であるエチレン-ビニルアルコール共重合体 50～90 重量%、（ii）ε-カプロラクタム由来成分を 90mol% 以上含む脂肪族ポリアミド樹脂 50～10 重量%並びに（iii）成分（i）及び（ii）の合計量 100 重量部に対して、スルホンアミド系可

50

塑剤 3～50 重量部を含む熱可塑性樹脂組成物層と、(B) 少なくとも一層のゴム組成物層とを貼り合わせた、(B) 層の厚み ε_B / (A) 層厚み ε_A の比 ($\varepsilon_B / \varepsilon_A$) が 10 以上である積層体を、130℃～210℃の温度範囲で熱処理してなる低透過性積層体並びにそれを用いた空気入りタイヤが提供される。

本発明によれば、エチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) 及びポリアミド (PA) のブレンドに、更に、ブレンドの合計量 100 重量部に対し、スルホンアミド系可塑剤 5～50 重量部を配合した熱可塑性樹脂組成物は、EVOH/PA の反応を効果的に抑制することができ、それによって長時間の成形加工が可能となり、またゴム組成物と積層させた積層体は、130～210℃の温度で熱処理をすることにより、スルホンアミド系可塑剤をゴム組成物層に泳動させることが可能であり、その結果として、可塑剤無配合の EVOH/PA と比較して、ガスバリア性の優れた積層体を得ることができる。このような積層体は、タイヤのインナーライナーなどとして効果的に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0004】

本発明者らは前記課題を解決すべく研究を進めた結果、EVOH 及び PA ブレンドに、更に特定量のスルホンアミド系可塑剤を配合した熱可塑性樹脂組成物が、EVOH/PA の反応を効果的に抑制することができ、長時間の成形加工が可能となる。またこの熱可塑性樹脂組成物をゴム組成物と積層させた積層体は、130～210℃の温度で熱処理することにより、スルホンアミド系可塑剤をゴム組成物層に泳動させることが可能であり、その結果、スルホンアミド系可塑剤無配合の EVOH/PA と比較して、優れたガスバリア性のものが得られ、この積層体は、タイヤのインナーライナーなどに効果的に用いることができることを見出した。

本発明に従えば、(A) (i) エチレン含有量が 20～50 mol %、好ましくは 20～40 mol % で、けん化度が 90 % 以上、好ましくは 99 % 以上のエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) 50～90 重量%、好ましくは 60～80 重量% (ii) ε -カプロラクタム由来成分を 90 mol % 以上、好ましくは 95～100 mol % 以上を含む脂肪族ポリアミド樹脂 50～10 重量%、好ましくは 40～20 重量% 並びに (iii) 成分 (i) 及び成分 (ii) の合計 100 重量部に対して、スルホンアミド系可塑剤 3～50 重量部、好ましくは 5～20 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物層と、(B) 少なくとも一層のゴム組成物層とを貼り合わせた、(B) 層の厚み ε_B / (A) 層の厚み ε_A の比 ($\varepsilon_B / \varepsilon_A$) が 10 以上、好ましくは 15 以上である積層体を、130℃～210℃、好ましくは 150℃～200℃の温度範囲で熱処理してなる低透過性積層体が提供される。

前記脂肪族ポリアミド樹脂 (A) (ii) としては、ナイロン 6 及び / 又は ε -カプロラクタム由来成分を 90 mol % 以上含む、ナイロン 6、66、ナイロン 6、12、ナイロン 6、66、12、ナイロン 610 などの単独又は任意の混合物として用いることができる。前記脂肪族ポリアミド樹脂 A (ii) としては、また、以下の方法で作製することができる変性脂肪族ポリアミド樹脂を単独又は前記脂肪族ポリアミド樹脂との任意のブレンドで用いることができる。

変性脂肪族ポリアミド樹脂は、脂肪族ポリアミドに対して 0.5～15 重量%、好ましくは 1.0～5.0 重量% の特定の粘土鉱物を均一に分散、複合化して製造される。粘土鉱物をポリアミド中に分散させる方法については特に制限はないが、膨潤化剤と接触させて層間を広げてモノマを取り込み重合する方法、あるいは熔融混合する方法が挙げられる。脂肪族ポリアミドを変性するための粘土鉱物は、層状粘土鉱物であり、かかる層状粘土鉱物としては特に制限されないが、具体的には、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト族：カオリナイト、ハロサイトなどのカオリナイト族：ジオクタヘドラルバーミキュライト、トリオクタヘドラルバーミキュライトなどのバーミキュライト族：テニオライト、テトラシリシクマイカ、マスコバイト、イライト、セリサイト、フロゴバイト、バイオタイトなどのマイカなどが挙げられる。

前記スルホンアミド系可塑剤 (A) (iii) には特に限定はないが、好ましい例とし

ては、N-アルキルベンゼンスルホンアミド、N-アルキル-p-トルエンスルホンアミド及び／又はp-トルエンスルホンアミドなどを用いることができる。スルホンアミド系可塑剤の配合量が少ないと、EVOHとポリアミドの反応が進行し、ロングラン成形ができず、またEVOHの結晶性も低下し、ガスバリアー性が悪化するので好ましくなく、逆に多いと、スルホンアミド系可塑剤が表面のブリードしてくるため好ましくない。

ゴム組成物層(B)を構成するゴム成分としては、例えばブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ハロゲン化p-アルキルスチレンブチレン共重合体ゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴムなどをあげることができる。これらは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

10

前記ゴム組成物層(B)を構成するゴム組成物には、前記したゴム成分に加えて、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)、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他の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、加硫又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。

【実施例】

【0005】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

20

以下の例において使用した材料、A(i)、A(ii)及びA(iii)を表Iに、そしてゴム組成物(B)を構成する配合を表IIに、それぞれ、示す。

【表 1】

表 I

エチレンビニルアルコール共重合体 A (i)	エチレン：25mol%	日本合成化学 (株) 製 ソアノール V2504RB
	エチレン：38mol%	クラレ (株) 製
	エチレン-ビニルアルコール共重合体	エバール H171B
脂肪族ポリアミド A (ii)	ナイロン 6	宇部興産 (株) 製 UBE ナイロン 1030B
	ナイロン 6.66 (共重合比率 90/10)	宇部興産 (株) 製 UBE ナイロン 5033B
	ナイロン 6.12 (共重合比率 90/10)	EMS 社製 ダリロン CR-9
	2 重量% モンモリロナイト変性ナイロン 6	宇部興産 (株) 製 UBE ナイロン 1022C2
	N-ブチルベンゼンスルホンアミド	大八化学工業 (株) 製 BM-4
スルホンアミド系可塑剤 A (iii)	p-トルエンスルホンアミド	富士アミドケミカル (株) 製 トップサイザー 1 号 S
	N-エチル-p-トルエンスルホンアミド	富士アミドケミカル (株) 製 トップサイザー 5 号

10

20

30

40

【表 2】

表Ⅱ：ゴム組成物（B）配合

重量部表示	G1	G2	G3
天然ゴム	20	—	—
乳化重合SBR	40	30	40
ハロゲン化ブチルゴム	40	50	40
EPDM	—	20	—
ブタジエンゴム	—	—	20
カーボンブラック	60	60	60
アロマオイル	15	15	15
臭素化フェノール樹脂	5	5	5
酸化亜鉛	2	2	2
ステアリン酸	1	1	1

表ⅠⅠ脚注

天然ゴム：PT. NUSIRA SIR20

乳化重合SBR：日本ゼオン株式会社 NIPOL 1502

ハロゲン化ブチルゴム：エクソンモービルケミカルズ Exxon BromoButyl 2255

EPDM：住友化学工業株式会社 エスプレン 505A

ブタジエンゴム：日本ゼオン株式会社 NIPOL BR1220

カーボンブラック：東海カーボン株式会社 シースト9M

アロマオイル：昭和シェル石油株式会社 デゾレックス3号

臭素化フェノール樹脂：田岡化学工業株式会社 タッキロール250-1

酸化亜鉛：正同化学工業株式会社 酸化亜鉛3種

ステアリン酸：日本油脂株式会社 ビーズステアリン酸YR

ゴム組成物層（B）のサンプルの調製

表ⅠⅠに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を16リットルの密閉型ミキサーで5分間混練し、140℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

積層体物性評価試験法

η評価用の熱可塑性樹脂組成物作製方法

表ⅠⅠⅠに示す熱可塑性樹脂組成物において、スルホンアミド系可塑剤を含むものに関しては、予め脂肪族ポリアミド樹脂とスルホンアミド系可塑剤を2軸混練機（TEX44、日本製鉄所製）を用いて、シリンダー温度240℃にて熔融混合した。ついで、EVOHペレットと可塑剤配合された脂肪族ポリアミド樹脂をドライブレンドし、単軸押出機を用いて、250℃で熔融混合することにより、η評価用の熱可塑性樹脂組成物を作製した。

ηの評価

キャピログラフ（東洋精機株式会社製）を用いて、温度250℃、せん断速度122 sec⁻¹の条件下で、60分間滞留後の粘度η60min、30分間滞留後の粘度η30min及び5分間滞留後の粘度η5minを測定し、熔融粘度比η30min/η5min及びη60min/η5minを求めた。結果は表ⅠⅠⅠに示す。

長時間成形性（時間）

T-die型ダイス付きの単軸押出機に、樹脂ペレットを投入し、押出機温度240℃、ダイス温度250℃の条件下で、樹脂のフィルム成形を連続して行った。フィルムに粒が発生するまでの時間を計測し、発生した時間を長時間成形時間とした。長時間成形時間

が、3時間以上のものを○、3時間未満のものを×とした。なお、12時間以上連続成形できた場合を打ち切りとした。結果は表 I I I に示す。

熱プレス処理後の空気透過度

厚み 8 μm の熱可塑性樹脂組成物 (A) のフィルムをゴム組成物 (B) に積層し、熱処理した後の空気透過度を測定した。空気透過度は J I S K 7 1 2 6 に基づき、試験気体：空気 ($\text{O}_2 : \text{N}_2 = 20 : 80$)、試験温度 30 $^{\circ}\text{C}$ の条件下で測定した。結果は表 I I I に示す。

【表 3】

表Ⅲ

	商品名	比較例	実施例					
			1	2	3	4	5	6
熱可塑性 樹脂組成物 (A)	エチレンービニルアルコール (i)	70	70	70	70	70	80	60
	脂肪族ポリアミド樹脂 (ii)	30	30	30	30	30	20	40
	スルホンアミド系可塑剤 (iii)	—	2	5	10	20	50	—
		—	—	—	—	—	10	—
		—	—	—	—	—	—	10
	熱可塑性樹脂組成物 (A) 層厚み (μm)	8	8	8	8	8	8	8
	ゴム組成物 (B)	G1	G1	G1	G1	G2	G2	G3
	ゴム組成物 (B) 層厚み/熱可塑性樹脂組成物 (A) 層厚み	15	15	15	15	15	15	15
	$\eta_{30\text{min}}/\eta_{5\text{min}}$ (250℃)	1.34	1.31	1.05	1.02	1.01	1.00	1.07
	$\eta_{60\text{min}}/\eta_{5\text{min}}$ (250℃)	1.75	1.65	1.25	1.19	1.16	1.14	1.22
	長時間成形性	×	×	○	○	○	○	○
	連続成形時間 (時間)	15分	45分	12時間	12時間	12時間	12時間	12時間
	熱処理温度 (℃)	180	180	180	180	180	180	190
	プレス時間 (分)	10	10	10	10	10	10	30
	空気透過度指数 (%) (比較例 1 の値を100とした)	100	115	48	50	48	52	37
								65

10

20

30

40

表Ⅲ (つづき)

		商品名	比較例					
			3	4	5	6		
熱可塑性 樹脂組成物 (A)	エチレンービニルアルコール (i)	V2504RB (エチレン含有量25mol%)	70	70	70	70		
	脂肪族ポリアミド樹脂 (ii)	1030B	30	30	30	30		
	スルホンアミド系可塑剤 (iii)	BM-4	10	10	10	10		
		トップサイザー-5号	—	—	—	—		
		トップサイザー-1号S	—	—	—	—		
	熱可塑性樹脂組成物 (A) 層厚み (μm)		8	8	8	8		
	ゴム組成物 (B)		G1	G1	G1	G1		
	ゴム組成物 (B) 層厚み/熱可塑性樹脂組成物 (A) 層厚み		15	15	3	—		
	$\eta_{30\text{min}}/\eta_{5\text{min}}$ (250°C)		1.05	1.05	1.05	1.05		
	$\eta_{60\text{min}}/\eta_{5\text{min}}$ (250°C)		1.25	1.25	1.25	1.25		
	長時間成形性		○	○	○	○		
	連続成形時間 (時間)		12時間	12時間	12時間	12時間		
	熱処理温度 (°C)		打切り	打切り	打切り	打切り		
	プレス時間 (分)		120	120	180	180		
	空気透過度指数 (%) (比較例 1 の値を100とした)		10	50	10	10		
			137	137	107	144		

10

20

30

40

表Ⅲ (つづき)

	商品名	比較例	実施例											
			7	8	9	10	11	12	13	14	15			
熱可塑性 樹脂組成物 (A)	エチレンービニルアルコール (i)	HI71B (エチレン含有量32mol%)	60	60	60	60	60	60	60	60	50			
	脂肪族ポリアミド樹脂 (ii)	1030B	40	—	—	—	—	—	—	—	—			
		5033B	—	40	40	40	—	—	—	—	—			
		グリロンCR-9	—	—	—	—	40	40	40	—	—			
		1022C2	—	—	—	—	—	—	—	40	50			
	スルホンアミド系可塑剤 (iii)	BM-4	—	10	10	—	—	20	—	—	10			
		トップサイザー-5号	—	—	10	—	—	20	—	—	—			
		トップサイザー-1号S	—	—	—	10	—	—	20	—	—			
		熱可塑性樹脂組成物 (A) 層厚み (μm)	8	8	8	8	8	8	8	15	15			
	ゴム組成物 (B)	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1			
	ゴム組成物 (B) 層厚み/熱可塑性樹脂組成物 (A) 層厚み	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15			
	η_{30in}/η_{5in} (250℃)	1.54	1.05	1.02	1.03	1.04	1.03	1.04	1.06	1.03	1.03			
	η_{60in}/η_{5in} (250℃)	1.78	1.26	1.24	1.24	1.25	1.25	1.26	1.3	1.08	1.09			
	長時間成形性	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	連続成形時間 (時間)	15分	12時間 打ち切り	12時間 打ち切り	12時間 打ち切り	12時間 打ち切り	12時間 打ち切り	12時間 打ち切り	12時間 打ち切り	12時間 打ち切り	12時間 打ち切り			
	熱処理温度 (℃)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180			
	プレス時間 (分)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10			
	空気透過度指数 (%) (比較例 7 の値を100とした)	100	48	50	53	55	68	69	74	46	43			

比較例 1

EVOHペレットと、ナイロン6ペレットを、70/30 (w/w) となるようにドラ

10

20

30

40

50

イブレンドし、Tーダイ型ダイス付きの単軸押出機に投入し、押出機温度240℃、ダイス温度250℃の条件下で、連続フィルム成形を行った。長時間成形性は、15minであった。

比較例 2

EVOHペレットと、予めスルホンアミド系可塑剤を配合した脂肪族ポリアミド樹脂ペレットをドライブレンドし、Tーダイ型ダイス付きの単軸押出機に投入し、押出機温度240℃、ダイス温度250℃の条件下で、連続フィルム成形を行った。長時間成形温度は、45minであった。

実施例 1～6

EVOHペレットと、予めスルホンアミド系可塑剤を配合した脂肪族ポリアミド樹脂ペレットをドライブレンドし、Tーダイ型ダイス付きの単軸押出機に投入し、押出機温度240℃、ダイス温度250℃の条件下で、連続フィルム成形を行った。これらの組成物は12時間以上の連続成形が可能であった。また、ゴム組成物(B)と積層し、熱処理したものは、BM-4無配合の比較例1と比較して、低い空気透過度を有していた。

比較例 3～4

EVOHペレットと、予めスルホンアミド系可塑剤を配合した脂肪族ポリアミド樹脂ペレットをドライブレンドし、Tーダイ型ダイス付きの単軸押出機に投入し、押出機温度240℃、ダイス温度250℃の条件下で、連続フィルム成形を行った。ゴム組成物(B)と積層し、熱処理した際の熱処理温度が低いため、熱処理後の空気透過度は比較例1と比較して、高い空気透過度を有していた。

比較例 5

EVOHペレットと、予めスルホンアミド系可塑剤を配合した脂肪族ポリアミド樹脂ペレットをドライブレンドし、Tーダイ型ダイス付きの単軸押出機に投入し、押出機温度240℃、ダイス温度250℃の条件下で、連続フィルム成形を行った。ゴム組成物(B)と積層し熱処理した際の、ゴム組成物(B)層厚み/熱可塑性樹脂組成物(A)層厚みが10未満であったため、比較例1と比較し、高い空気透過度を有していた。

比較例 6

EVOHペレットと、予めスルホンアミド系可塑剤を配合した脂肪族ポリアミド樹脂ペレットをドライブレンドし、Tーダイ型ダイス付きの単軸押出機に投入し、押出機温度240℃、ダイス温度250℃の条件下で、連続フィルム成形を行った。ゴム組成物(B)と積層させず、厚み1mmの鉄板に積層して熱処理を行った。熱処理後の空気透過度は比較例1と比較し、高い空気透過度を有していた。

比較例 7

EVOHペレットと、脂肪族ポリアミド樹脂ペレットをドライブレンドし、Tーダイ型ダイス付きの単軸押出機に投入し、押出機温度240℃、ダイス温度250℃の条件下で、連続フィルム成形を行った。ロングラン成形時間は、15minであった。

実施例 7～13

EVOHペレットと、あらかじめスルホンアミド系可塑剤を配合した脂肪族ポリアミド樹脂ペレットをドライブレンドし、Tーダイ型ダイス付きの単軸押出機に投入し押出機温度240℃、ダイス温度250℃の条件下で、連続フィルム成形を行った。これらの組成物は12時間連続成形が可能であった。また、ゴム組成物と積層し、熱処理したものは、スルホンアミド系可塑剤無配合の比較例7と比較して、低い空気透過度を有していた。

実施例 14～15

EVOHペレットと、あらかじめスルホンアミド系可塑剤を配合した2重量%モンモリロナイト変性ポリアミド樹脂ペレットをドライブレンドし、Tーダイ型ダイス付きの単軸押出機に投入し、押出機温度240℃、ダイス温度250℃の条件下で連続フィルム成形を行った。これらの組成物は12時間連続成形が可能であった。また、実施例7～13と比較し、 $\eta_{30\text{min}}/\eta_{5\text{min}}$ は、ほぼ同等であるものの、 $\eta_{60\text{min}}/\eta_{5\text{min}}$ は、実施例7～13と比較して近い値を示し、より長時間成形性に優れることが示された。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0006】

本発明によれば、EVOH及び脂肪酸ポリアミドブレンドに、更に特定量のスルホンアミド系可塑剤を配合することにより、EVOH／脂肪酸ポリアミドの反応を効果的に抑制することができて、長時間の成形加工が可能となり、またゴム組成物と積層させた積層体は、130～210℃で熱処理をすることにより、スルホンアミド系可塑剤をゴム組成物層に泳動させることが可能となり、その結果として、可塑剤無配合のEVOH／脂肪酸ポリアミドと比較して、優れたガスバリアー性のものが得られ、例えばタイヤのインナーライナーなどとして効果的に用いることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2007/043489 (WO, A1)
特開2002-80644 (JP, A)
特開昭59-20345 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 27/28
B32B 25/08
B60C 5/14
C08L 29/04