



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0062134  
(43) 공개일자 2014년05월22일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>B60C 5/14</i> (2006.01) <i>B29C 47/06</i> (2006.01)<br/> <i>B29C 47/46</i> (2006.01) <i>B29D 30/30</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 53/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7009455</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년07월09일<br/>         심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년04월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/067450</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/038787<br/>         국제공개일자 2013년03월21일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>         JP-P-2011-203217 2011년09월16일 일본(JP)<br/>         (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인<br/>         스미토모 고무 고교 가부시키키가이샤<br/>         일본 효고켄 고베시 주오구 와키노하마쵸 3쵸메 6반 9고</p> <p>(72) 발명자<br/>         이모토 요지<br/>         일본 효고켄 6510072 고베시 주오구 와키노하마쵸 3쵸메 6반 9고 스미토모 고무 고교 가부시키키가이샤 나이<br/>         스기모토 무츠키<br/>         일본 효고켄 6510072 고베시 주오구 와키노하마쵸 3쵸메 6반 9고 스미토모 고무 고교 가부시키키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인<br/>         김태홍, 김성기</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 34 항

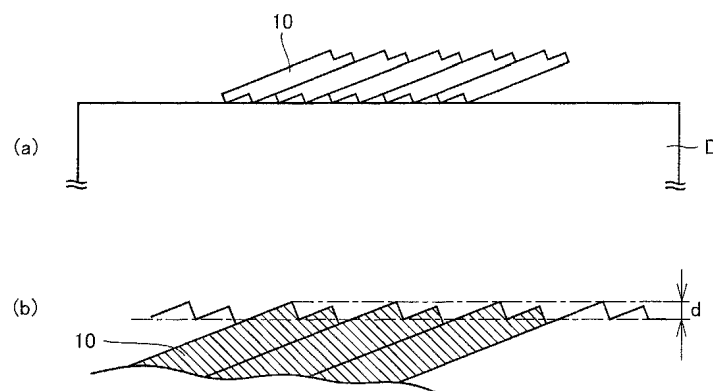
(54) 발명의 명칭 스트립, 그 제조방법 및 공기 타이어의 제조방법

(57) 요약

리본형의 스트립에 귀부를 형성함으로써 이너 라이너의 두께를 균일하게 하는 것을 과제로 한다.

본 발명의 이너 라이너용 스트립은, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, (A) 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체 100 질량부에 대하여, 유기화 처리 점토 광물 0.1~50 질량부를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제1 층과, (B) 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 및 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체의 적어도 어느 하나를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층의 적층체로 구성되어 있고, 상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm이다.

대 표 도 - 도5



(30) 우선권주장

JP-P-2011-210970 2011년09월27일 일본(JP)

JP-P-2011-226749 2011년10월14일 일본(JP)

JP-P-2011-231675 2011년10월21일 일본(JP)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립으로서,

상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체 100 질량부에 대하여, 유기화 처리 점토 광물 0.1~50 질량부를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제1 층과, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 및 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체 중 적어도 어느 하나를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층의 적층체로 구성되어 있고,

상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체는, 중량 평균 분자량이 5만~40만이고, 스티렌 성분 함유량이 10~30 질량%인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체는, 중량 평균 분자량이 10만~29만이고, 스티렌 성분 함유량이 10~30 질량%인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체는, 중량 평균 분자량이 4만~12만이고, 스티렌 성분 함유량이 10~35 질량%인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스트립의 폭(W0)은, 5 mm~40 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스트립의 귀부의 두께(T2)는 0.02 mm~0.5 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제1 층의 두께는 0.05 mm~0.6 mm이고, 제2 층의 두께는 0.01 mm~0.3 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

### 청구항 8

원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립으로서,

상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체 60~99.9 질량%와, 스티렌-무수말레산 공중합체 0.5~40 질량%를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제1 층과, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층의 적층체로 구성되어 있고,

상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체는, 중량 평균 분자량이 5만~40만이고, 스티렌 성분 함유량이 10~30 질량%인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 스티렌-무수말레산 공중합체는, 스티렌 성분/무수말레산 성분의 몰비가 50/50~90/10이고, 중량 평균 분자량이 4,000~20,000이고, 또한 무수말레산 성분의 산가(酸價)가 50~600인 스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진을 포함하는 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스티렌-무수말레산 공중합체는, 상기 스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진이 에스테르화되어 얻어진, 모노에스테르기 및 모노카르복실산기를 갖는 스티렌-무수말레산 공중합체의 에스테르 레진을 포함하는 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스티렌-무수말레산 공중합체는, 상기 스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진이 암모늄염에 용해된, 스티렌-무수말레산 공중합체 암모늄염 수용액을 포함하는 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 13

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스트립의 폭(W0)은 5 mm~40 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 14

제8항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스트립의 귀부의 두께(T2)는, 0.02 mm~0.5 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 15

제8항에 있어서, 상기 제1 층의 두께는 0.05 mm~0.6 mm이고, 제2 층의 두께는 0.01 mm~0.3 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 16

제1항 또는 제8항에 기재된 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 스트립의 제조방법으로서,

- (a) 압출기 본체와 압출 헤드를 구비한 압출 장치에 의해, 열가소성 엘라스토머를 압출하여 가로로 긴 직사각형 단면 형상의 시트를 형성하는 압출 공정과,
  - (b) 상기 시트를, 한쌍의 형 롤러에 통과시켜, 상기 시트에 형 롤러의 형상을 전사하여 스트립 단부에 귀부를 마련하는 스트립 형성 공정과,
  - (c) 상기 스트립을 형 롤러로부터 박리하는 박리 공정
- 을 포함하는 스트립의 제조방법.

#### 청구항 17

제1항 또는 제8항에 기재된 스트립을 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시켜 이너 라이너를 형성하고, 상기 이너 라이너를 생타이어의 내면에 배치한 후, 가황하는 것을 특징으로 하는 공기 타이어의 제조방법.

#### 청구항 18

원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 폴리머 조성물의 스트립으로서,

상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체를 5 질량% 이상 40 질량% 이하로, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무 성분을 60 질량% 이상 95 질량% 이하로 포함하는 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 유황을 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하 포함하는 폴리머 조성물의 폴리머 시트로 이루어지고,

상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 폴리머 시트는, 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 스테아르산 1 질량부 이상 5 질량부 이하, 산화아연 0.1 질량부 이상 8 질량부 이하, 노화 방지제 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하 및 가황 촉진제 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하를 더 포함하는 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 20

제18항에 있어서, 상기 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체는 중량 평균 분자량이 5만 이상 40만 이하이며, 또한 스티렌 단위 함유량이 10 질량% 이상 30 질량% 이하인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 21

원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 폴리머 조성물의 스트립으로서,

상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체를 5 질량% 이상 40 질량% 이하로, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무 성분을 60 질량% 이상 95 질량% 이하로 포함하는 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 유황을 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하로 포함하는 폴리머 조성물의 폴리머 시트의 제1 층과, 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층의 적층체로 구성되어 있고,

상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 제2 층은, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체, 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체 및 에폭시화스티렌-부틸렌 디블록 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 열가소성 엘라스토머와, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무 성분을 포함하며, 또한 상기 열가소성 엘라스토머 및 상기 고무 성분의 합계에 대하여, 상기 고무 성분을 20 질량% 이상 90 질량% 이하로 포함하는 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 23

제18항 또는 제21항에 있어서, 상기 스트립의 폭(W0)은 5 mm~40 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 24

제18항 또는 제21항에 있어서, 상기 스트립의 귀부의 두께(T2)는 0.02 mm~0.5 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 25

원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, 타이어 내측에 배치되는 제1 층과, 카커스에 인접하여 배치되는 제2 층으로 구성되어 있고,

상기 제1 층 및 제2 층 중 적어도 어느 한 층은 이소부틸렌을 주체로 하는 중합체 블록(A)과 방향족 비닐계 화

합물을 주체로 하는 중합체 블록(B)으로 이루어지는 이소부틸렌계 블록 공중합체로서, 적어도 하나의 블록에  $\beta$ -피넨을 공중합한 이소부틸렌계 변성 공중합체를 포함하는 엘라스토머 조성물이고,

상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 26

제25항에 있어서, 상기 제1 층의 엘라스토머 조성물은, 이소부틸렌계 변성 공중합체를 엘라스토머 성분 중에 10 질량% 이상 100 질량% 이하로 포함하는 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 27

제25항 또는 제26항에 있어서, 상기 제2 층의 엘라스토머 조성물은, 이소부틸렌계 변성 공중합체를 엘라스토머 성분 중에 5 질량% 이상 80 질량% 이하로 포함하는 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 28

제25항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부틸렌계 변성 공중합체의  $\beta$ -피넨 함유량이 0.5~25 중량%인 것을 특징으로 하는 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 29

제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부틸렌계 변성 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000~300,000이며, 또한 분자량 분포의 값(중량 평균 분자량(Mw)/수 평균 분자량(Mn))이 1.3 이하인 것을 특징으로 하는 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 30

제25항에 있어서, 상기 이소부틸렌계 변성 공중합체는, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 또는 스티렌-이소부틸렌 블록 공중합체의 스티렌 블록에  $\beta$ -피넨이 포함되어 있는 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 31

제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스트립의 폭(W0)은 5 mm~40 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 32

제25항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스트립의 귀부의 두께(T2)는 0.02 mm~0.5 mm인 것인 이너 라이너 형성용의 스트립.

#### 청구항 33

제18항, 제21항 및 제25항 중 어느 한 항에 기재된 스트립을, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 이너 라이너를 생타이어 내면에 배치하도록 성형하고, 상기 생타이어를 가황하는 것을 특징으로 하는 공기 타이어의 제조방법.

#### 청구항 34

제33항에 있어서, 상기 스트립은,

- (a) 압출기 본체와 압출 헤드를 구비한 압출 장치에 의해, 열가소성 엘라스토머 조성물을 압출하여 가로로 긴 직사각형 단면 형상의 시트를 형성하는 압출 공정과,
- (b) 상기 시트를, 한쌍의 형 롤러에 통과시켜, 상기 시트에 형 롤러의 형상을 전사하여 스트립 단부에 귀부를 마련하는 스트립 형성 공정과,
- (c) 상기 스트립을 형 롤러로부터 박리하는 박리 공정

을 포함하는 공정에 의해 제조되는 것인 공기 타이어의 제조방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 공기 타이어에 사용되는 이너 라이너용의 스트립, 상기 스트립의 제조방법, 또한 그 스트립을 이용한 공기 타이어의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 최근, 차의 저연비화에 대한 강한 사회적 요청으로부터, 타이어의 경량화가 도모되고 있으며, 타이어 부재 중에서도, 타이어의 내부에 배치되고, 공기 타이어 내부에서 외부로의 공기 누출의 양을 저감시키는 기능을 갖는 이너 라이너에 있어서도, 경량화 등이 행해지게 되었다.

[0003] 특허문헌 1(일본 특허 공개 제2007-291256호 공보)에는, 공기압 저하의 억제, 내구성의 향상 및 연비의 향상을 동시에 실현하는 것이 가능한 공기 타이어로서, 천연 고무 및/또는 합성 고무로 이루어지는 고무 성분의 100 질량부에 대하여, 에틸렌-비닐알콜 공중합체가 15~30 질량부의 범위 내로 적어도 함유된 이너 라이너용 고무 조성물을 이너 라이너층에 이용하여 이루어지는 공기 타이어가 제안되어 있다. 그러나, 특허문헌 1의 기술에 있어서는, 상기 고무 조성물을 이용한 고무 시트의 두께는 1 mm로, 타이어의 경량화라는 점에서 개선의 여지가 있다.

[0004] 특허문헌 2(일본 특허 공개 평9-165469호 공보)에는, 공기 투과율이 낮은 나일론을 이용하여 이너 라이너층을 형성하고, 고무 조성물인 타이어 내면 또는 카커스층과의 접착성을 향상시키는 것이 제안되어 있다. 그러나, 특허문헌 2의 기술에 있어서는, 나일론 필름층을 형성하기 위해, 나일론 필름을 RFL 처리한 후, 고무 조성물로 이루어지는 고무풀을 접착할 필요가 있어, 공정이 복잡해진다는 문제가 있다. 또한, 가황 공정에서, 미가황 타이어의 내측으로부터 블래더가 팽창되는데, 이너 라이너층의 나일론이 가열 상태에서 블래더와 접촉하게 되고, 이너 라이너가 블래더에 점착, 접착하여 파손되는 문제가 있다.

[0005] 열가소성 엘라스토머는, 부틸계 고무보다 얇은 두께이고, 높은 내공기투과성을 나타내지만, 이너 라이너에 인접하는 인슐레이션 고무나 카커스 고무와의 가황 접착력이 부틸계 고무보다 뒤떨어진다. 이너 라이너의 가황 접착력이 낮으면, 이너 라이너와 인슐레이션 또는 카커스 사이에 공기가 혼입하여 작은 기포가 다수 나타나는, 이른바 에어 인 현상이 생긴다. 이 현상은 타이어의 내측에 작은 반점 모양이 있는 것에 의해 사용자에게 외관이 나쁘다는 인상을 주게 된다. 또한 주행중에 에어가 기점이 되어 이너 라이너와 인슐레이션 또는 카커스가 박리되기 때문에, 이너 라이너에 균열이 생겨 타이어 내압이 저하되는 경우가 있다.

[0006] 특허문헌 3(일본 특허 공개 제2010-13646호 공보)에는, 열가소성 엘라스토머인 SIB에 점착 부여제로서 석유 수지, 테르펜 수지를 이용하여 접착력을 향상시키는 것이 제안되어 있다. 그러나 SIBS 외에 폴리아미드계 폴리머를 블렌드하고 있어, 내굴곡 균열성이 저하되는 문제가 있다.

[0007] 또한, 특허문헌 4(일본 특허 공개 제2010-100675호 공보)에는, SIBS와 유황 가교 가능한 중합체의 블렌드물에 점착 부여제로서, 천연 로진, 테르펜, 쿠마론 인텐 수지, 석유 수지 또는 알킬페놀 수지 등을 이용하여, 카커스 플라이 고무의 접착성을 향상시키는 것이 제안되어 있다.

[0008] 그러나, SIBS의 100 중량부에 대하여 유황 가황 가능한 중합체를 10~300 중량부 블렌드하는 기술에서는, 유황 가황 가능한 중합체가 100 중량부 이하인 경우, SIBS가 매트릭스(해(海) 부분)이고, 유황 가황 가능한 중합체가 도메인 구조(도(島) 부분)가 되어, 카커스 고무에 대한 접촉 계면에서의 접착력이 향상되지 않는다. 또한 유황 가교 가능한 중합체가 100 중량부 이상인 경우, 부틸 고무 이외에서는 가스 배리어성이 저하되고, 부틸 고무에서는 접착력이 저하되고, 또한 블렌드하는 중합체에 따라서는, 점착이 높아져 두께 600  $\mu\text{m}$  이하의 필름을 제조할 수 없다는 문제가 있다.

[0009] 또한 타이어의 경량화를 도모하기 위해, 열가소성 수지를 포함하는 재료로 이루어지는 필름이 제안되어 있다. 그러나 얇은 열가소성 수지의 이너 라이너를 이용하여 타이어를 제조하면, 가황 공정의 압력에 의해 부분적으로 지나치게 얇아져 타이어 제품의 이너 라이너의 마무리 게이지가 설계보다 얇아져 버린다. 마무리가 얇은 이너 라이너는 그 개소에서는 카커스 코드가 도드라지게 보이는 현상(오픈 스토프드)에 의해 사용자에게는 내관이 나쁘다는 인상을 주게 되는 것 외에, 이너 라이너가 얇으면, 부분적으로 가스 배리어성이 나빠져, 타이어 내압이 저

하되고, 최악의 경우에는 타이어가 버스트되어 버틸 우려가 있다.

- [0010] 또한 이너 라이너는 타이어 주행시에 솔더부 근방에 큰 전단 왜곡이 작용한다. 열가소성 수지를 포함하는 재료를 이너 라이너로서 사용한 경우, 이 전단 왜곡에 의해, 이너 라이너와 카커스 플라이의 접착 계면에서 박리가 발생하기 쉬워져, 타이어의 공기 누출이 발생한다는 문제가 있었다.
- [0011] 특허문헌 5(국제 공개 제2008/029781호 공보)는, 열가소성 수지와 열가소성 엘라스토머를 블렌드한 필름 적층체의 스트립으로 타이어를 제조하고 있다. 적층체로 함으로써, 가스 배리어성, 접착성을 개선할 수 있고, 리본형의 스트립 사이의 접합을 가능하게 하고 있다. 그러나, 이 기술은 필름 적층체의 미가황 생(生)커버에서의 게이지는 일정하고, 게이지를 얇게 하면 버트레스부 등에서 가황 후의 타이어 마무리가 얇아져 버틸 가능성이 있다.
- [0012] 특허문헌 6(일본 특허 공개 제2009-220460호 공보)은, 열가소성 수지가 해 성분, 고무가 도 성분인 열가소성 엘라스토머 조성물을 압출 노즐로부터 시트형으로 압출 성형하고, 노즐 슬릿의 단면 형상을, 상기 슬릿의 센터부로부터 슬릿 양단부 사이에 두꺼운 압출부를 가짐과 동시에, 슬릿 길이 방향의 두께 변화 부분 길이( $\Delta l$ )에 대한 두께 증가분( $\Delta t$ )의 비율(%)을 0.01~10%로 한 압출 노즐을 이용하여 압출 성형하는 이너 라이너 재료의 제조방법이 개시되어 있다. 이러한 구성에 의해, 공기 누출 방지 효과가 크고, 박리되기 어려운 특성을 의도한 것이다.
- [0013] 그러나, 압출 다이의 치수의 변경이 어려워, 제조하는 타이어 사이즈가 한정되어 버린다. 압출 다이를 여러 종류 준비해도, 사이즈 변경시의 단 교체에 시간이 걸려, 생산성이 저하되어 버린다.
- [0014] 특허문헌 7(일본 특허 공개 제2000-254980호 공보)은, 리본형의 미가황 고무 스트립을 원통 드럼 상에서 순차로 감는 것에 의해, 원하는 최종 단면 형상에 가까운 윤곽 형상으로 고무 부재를 형성하는 것을 개시하고 있다.
- [0015] 종래, 공기 타이어에 이용되는 이너 라이너는, 일반적으로 고무 압출기 등으로부터 소정의 최종 단면 형상으로 연속하여 압출 성형되고 있고, 그 최종 단면 형상은, 고무 압출기의 헤드부에 설치하는 노즐에 의해 결정되고 있다. 최종 단면 형상으로 압출 성형하는 종래의 방법에서는, 고무 부재의 단면 사이즈가 크기 때문에, 사용하는 고무 압출기도 대형의 것이 필요해지고, 그 결과, 생산 라인을 소형화할 수 없다. 또한 타이어의 종류 등에 따라 다종류의 노즐을 준비해야 하고, 더구나 제조하는 타이어의 종류를 교체할 때마다, 상기 노즐의 교환이나 조정 작업 등이 요구되는 등, 다품종 소량 생산의 저하의 문제 등을 해결하기 위함이다.
- [0016] 그러나, 타이어 부재를 리본형의 고무 스트립으로 형성하는 경우에, 고무 조성물 상호의 점착성에서 기인하여 가공성에 문제가 있고, 또한 고무 스트립으로 형성한 고무 부재의 형상이 보관중에 형 붕괴를 발생시키는 문제가 있었다.
- [0017] 특허문헌 8(일본 특허 공개 제2010-058437호 공보)은, 용융한 수지를 다이로부터 시트형으로 압출하고, 압출한 수지 시트에 대하여, 적어도 일방에 볼록 형상이 형성된 형 롤러 및 닥 롤러로 사이에 끼워 볼록 형상을 전사하고 절단 홈을 형성하고 냉각 고화시킴으로써 시트를 성형하는 방법을 개시하고 있다.
- [0018] 특허문헌 9(일본 특허 공개 평9-19987호 공보)에는, 이너 라이너층과 고무층의 접착성을 개선하기 위한 적층체가 개시되어 있다. 이것은 이너 라이너층의 양측에 접착층을 형성함으로써, 이너 라이너층의 중첩부에서 접착층 끼리가 접촉하게 되고, 가열에 의해 강고히 접착되기 때문에, 공기압 유지성을 향상시키고 있다. 그러나, 이 이너 라이너층의 중첩을 위한 접착층은, 가황 공정에서 블래더와 가열 상태에서 접촉하게 되고, 블래더에 접촉한다는 문제가 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 제2007-291256호 공보  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허 공개 평9-165469호 공보  
(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특허 공개 제2010-13646호 공보  
(특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특허 공개 제2010-100675호 공보  
(특허문헌 0005) 특허문헌 5 : 국제 공개 제2008/029781호  
(특허문헌 0006) 특허문헌 6 : 일본 특허 공개 제2009-220460호 공보



(특허문헌 0007) 특허문헌 7 : 일본 특허 공개 제2000-254980호 공보

(특허문헌 0008) 특허문헌 8 : 일본 특허 공개 제2010-058437호 공보

(특허문헌 0009) 특허문헌 9 : 일본 특허 공개 평9-19987호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0020] 본 발명은 이너 라이너에 이용되는 리본형의 스트립 및 그 제조방법, 및 상기 스트립을 이용한 공기 타이어의 제조방법을 제공한다. 스트립은, 일반적으로, 편평한 직사각형 단면 형상을 갖고 있다. 그 때문에, 소정 폭의 리본형의 스트립을 중첩시켜, 보다 폭이 넓은 시트를 제조할 때에, 스트립의 양단부의 중첩 부분에 있어서 두께가 두꺼워져 마무리 시트의 표면에 요철이 형성된다.
- [0021] 그래서 본 발명의 제1 목적은 리본형의 스트립에 귀부를 형성함으로써 이너 라이너의 두께를 균일하게 하는 것이다.
- [0022] 또한 본 발명의 제2 목적은, 열가소성 엘라스토머에 유기화 처리 점토 광물을 혼합한 스트립을 이용함으로써 경량화에 의해 구름 저항을 경감시키고, 또한 가황 공정시에 블래더의 열과 압력에 의해 이너 라이너가 파괴 또는 변형되는 것을 방지하고, 표면에 흠집이나 내부에 에어 잔류물 등의 발생을 없애는 것이다.
- [0023] 또한 본 발명의 제3 목적은, 열가소성 엘라스토머에 유기화 처리 점토 광물을 혼합한 스트립을 이용함으로써 이너 라이너와 카커스 플라이의 접착성을 개선하고, 타이어 주행시의 반복 굴곡 변형과 함께 균열 성장을 경감시키는 것이다.
- [0024] 또한 본 발명의 제4 목적은, 열가소성 엘라스토머와 스티렌-무수말레산 공중합체를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립을 이용함으로써 경량화에 의해 구름 저항을 경감시키고, 또한 가황 공정시에 블래더의 열과 압력에 의해 이너 라이너가 파괴 또는 변형되는 것을 방지하고, 표면에 흠집이나 내부에 에어 잔류물 등의 발생을 없애는 것이다.
- [0025] 또한 본 발명의 제5 목적은, 열가소성 엘라스토머와 스티렌-무수말레산 공중합체를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립을 이용함으로써 이너 라이너와 카커스 플라이의 접착성을 개선하고, 타이어 주행시의 반복 굴곡 변형과 함께 균열 성장을 경감시키는 것이다.
- [0026] 또한 본 발명의 제6 목적은, 열가소성 엘라스토머와, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무의 적어도 1종의 혼합물을 폴리머 성분으로서 이용하고, 이것을 유황으로 가황함으로써 이너 라이너를 경량화하여 구름 저항을 경감시키고, 또한 가황 공정시에 블래더의 열과 압력에 의해 이너 라이너가 파괴 또는 변형되는 것을 방지하고, 표면에 흠집이나 내부에 에어 잔류물 등의 발생을 없애는 것이다. 또한 이너 라이너와 카커스 플라이의 접착성을 개선하고, 타이어 주행시의 반복 굴곡 변형과 함께 균열 성장을 경감시키는 것이다.
- [0027] 또한 본 발명의 제7 목적은,  $\beta$ -피넨을 공중합체에 포함하는 이소프렌계 변성 공중합체를 제1 층 또는 제2 층에 이용한 스트립을 채용함으로써, 경량화에 의해 구름 저항을 경감시키고, 또한 가황 공정시에 블래더의 열과 압력에 의해 이너 라이너가 파괴 또는 변형되는 것을 방지하고, 표면에 흠집이나 내부에 에어 잔류물 등의 발생을 없애는 것이다.
- [0028] 또한 본 발명의 제8 목적은,  $\beta$ -피넨을 공중합체에 포함하는 이소프렌계 변성 공중합체를 제1 층 또는 제2 층에 이용한 스트립을 이용함으로써 이너 라이너와 카커스 플라이의 접착성을 개선하고, 타이어 주행시의 반복 굴곡 변형과 함께 균열 성장을 경감시키는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0029] 본 발명은, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, (A) 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체 100 질량부에 대하여, 유기화 처리 점토 광물 0.1~50 질량부를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제1 층과, (B) 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 및 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체의 적어도 어느 하나를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층의 적층체로

구성되어 있고, 상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm인 이너 라이너 형성용의 스트립에 관한 것이다.

[0030] 본 발명에 있어서 상기 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체는, 중량 평균 분자량이 5만~40만이고, 스티렌 성분 함유량이 10~30 질량%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체는, 중량 평균 분자량이 10만~29만이고, 스티렌 성분 함유량이 10~30 질량%인 것이 바람직하다. 또한 상기 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체는, 중량 평균 분자량이 4만~12만이고, 스티렌 성분 함유량이 10~35 질량%인 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명에 있어서 상기 스트립의 폭(W0)은, 5 mm~40 mm이고, 상기 스트립의 귀부의 두께는, 0.02 mm~0.5 mm인 것이 바람직하다. 또한 상기 제1 층의 두께는 0.05 mm~0.6 mm이고, 제2 층의 두께는 0.01 mm~0.3 mm인 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명은, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체(이하, 「SIBS」라고도 함) 60~99.9 질량%와, 스티렌-무수말레산 공중합체 0.5~40 질량%를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제1 층과, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체(이하, 「SIS」라고도 함), 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체(이하, 「SIB」라고도 함)의 적어도 어느 하나를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층의 적층체로 구성되어 있고, 상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm인 이너 라이너 형성용의 스트립에 관한 것이다.

[0033] 상기 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체는, 중량 평균 분자량이 5만~40만이고, 스티렌 성분 함유량이 10~30 질량%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 스티렌-무수말레산 공중합체는, 스티렌 성분/무수말레산 성분의 몰비가 50/50~90/10이고, 중량 평균 분자량이 4,000~20,000이고, 또한 무수말레산 성분의 산가(酸價)가 50~600인 스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진을 포함하는 것이 바람직하다.

[0034] 또한, 상기 스티렌-무수말레산 공중합체는, 상기 스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진이 에스테르화되어 얻어진, 모노에스테르기 및 모노카르복실산기를 갖는 스티렌-무수말레산 공중합체의 에스테르 레진을 포함할 수 있다.

[0035] 또한 상기 스티렌-무수말레산 공중합체는, 상기 스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진이 암모늄염에 용해된, 스티렌-무수말레산 공중합체 암모늄염 수용액을 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 상기 스트립의 폭(W0)은, 5 mm~40 mm이고, 상기 스트립의 귀부의 두께(T2)는, 0.02 mm~0.5 mm인 것이 바람직하다. 그리고 상기 제1 층의 두께는 0.05 mm~0.6 mm이고, 제2 층의 두께는 0.01 mm~0.3 mm인 것이 바람직하다.

[0037] 본 발명은, 상기 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 스트립의 제조방법으로서,

[0038] (a) 압출기 본체와 압출 헤드를 구비한 압출 장치에 의해, 열가소성 엘라스토머 조성물을 압출하여 가로로 긴 직사각형 단면 형상의 시트를 형성하는 압출 공정과,

[0039] (b) 상기 시트를, 한쌍의 형 롤러에 통과시켜, 상기 시트에 형 롤러의 형상을 전사하여 스트립 단부에 귀부를 구비한 스트립 형성 공정과,

[0040] (c) 상기 스트립을 형 롤러로부터 박리하는 박리 공정을 포함하는 스트립의 제조방법에 관한 것이다.

[0041] 또한 본 발명은 상기 스트립을 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시켜 이너 라이너를 형성하고, 상기 이너 라이너를 생타이어의 내면에 배치한 후, 가황하는 것을 특징으로 하는 공기 타이어의 제조방법에 관한 것이다.

[0042] 본 발명은, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 폴리머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체를 5 질량% 이상 40 질량% 이하와, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무 성분을 60 질량% 이상 95 질량% 이하 포함하는 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 유허을 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하 포함하는 폴리머 조성물의 폴리머 시트로 이루어지고, 상기 스트립은 스트립 본

체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm인 이너 라이너 형성용의 스트립에 관한 것이다.

- [0043] 상기 폴리머 시트는, 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 또한 스테아르산 1 질량부 이상 5 질량부 이하, 산화아연 0.1 질량부 이상 8 질량부 이하, 노화 방지제 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하 및 가황 촉진제 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0044] 또한, 상기 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체는 중량 평균 분자량이 5만 이상 40만 이하이며, 또한 스티렌 단위 함유량이 10 질량% 이상 30 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0045] 본 발명의 다른 실시형태는, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 폴리머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체를 5 질량% 이상 40 질량% 이하와, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무 성분을 60 질량% 이상 95 질량% 이하 포함하는 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 유황을 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하 포함하는 폴리머 조성물의 폴리머 시트의 제1 층과, 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층의 적층체로 구성되어 있고, 상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm인 이너 라이너 형성용의 스트립에 관한 것이다.
- [0046] 상기 제2 층은, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체, 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체 및 에폭시화 스티렌-부틸렌 디블록 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 상기 열가소성 엘라스토머와, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무 성분을 포함하며, 또한 상기 열가소성 엘라스토머 및 상기 고무 성분의 합계에 대하여, 상기 고무 성분을 20 질량% 이상 90 질량% 이하 포함하는 것이 바람직하다.
- [0047] 본 발명의 실시형태에 있어서, 상기 스트립의 폭(W0)은, 5 mm~40 mm이고, 상기 스트립의 귀부의 두께(T2)는, 0.02 mm~0.5 mm인 것이 바람직하다.
- [0048] 본 발명은, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, 타이어 내측에 배치되는 제1 층과, 카커스에 인접하여 배치되는 제2 층으로 구성되어 있고, 상기 제1 층 및 제2 층의, 적어도 어느 한 층은 이소부틸렌을 주체로 하는 중합체 블록(A)와 방향족 비닐계 화합물을 주체로 하는 중합체 블록(B)로 이루어지는 이소부틸렌계 블록 공중합체로서, 적어도 하나의 블록에는  $\beta$ -피넨이 공중합한 이소부틸렌계 변성 공중합체를 포함하는 엘라스토머 조성물이고, 상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm인 이너 라이너 형성용의 스트립에 관한 것이다.
- [0049] 상기 제1 층의 엘라스토머 조성물은, 이소부틸렌계 변성 공중합체가 엘라스토머 성분 중에 10 질량% 이상이고 100 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 제2 층의 엘라스토머 조성물은, 이소부틸렌계 변성 공중합체가 엘라스토머 성분 중에 5 질량% 이상이고 80 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 이소부틸렌계 변성 공중합체의  $\beta$ -피넨 함유량이, 0.5~25 중량%인 것이 바람직하다.
- [0051] 또한 상기 이소부틸렌계 변성 공중합체의 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 30,000~300,000이며, 또한 분자량 분포의 값(중량 평균 분자량( $M_w$ )/수 평균 분자량( $M_n$ ))이 1.3 이하인 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 이소부틸렌계 변성 공중합체는, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 또는 스티렌-이소부틸렌 블록 공중합체의 스티렌 블록에  $\beta$ -피넨이 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 스트립의 폭(W0)은, 5 mm~40 mm이고, 귀부의 두께(T2)는, 0.02 mm~0.5 mm인 것이 바람직하다.
- [0054] 본 발명의 다른 실시형태는, 상기 스트립을, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 이너 라이너를 생타이어 내면에 배치하도록 성형하고, 상기 생타이어를 가황하는 것을 특징으로 하는 공기 타이어의 제조방법에 관한 것이다.
- [0055] 본 발명의 또 다른 실시형태는 상기 공기 타이어의 제조방법에 있어서, 상기 스트립은,

- [0056] (a) 압출기 본체와 압출 헤드를 구비한 압출 장치에 의해, 열가소성 엘라스토머 조성물을 압출하여 가로로 긴 직사각형 단면 형상의 시트를 형성하는 압출 공정과,
- [0057] (b) 상기 시트를, 한쌍의 형 롤러에 통과시켜, 상기 시트에 형 롤러의 형상을 전사하여 스트립 단부에 귀부를 구비한 스트립 형성 공정과,
- [0058] (c) 상기 스트립을 형 롤러로부터 박리하는 박리 공정을 포함하는 공정에 의해 제조되는 공기 타이어의 제조방법에 관한 것이다.

### 발명의 효과

- [0059] 본 발명은 유기화 점토 광물을 혼합한 열가소성 엘라스토머 조성물을 이용하고, 양단에 귀부를 갖는 스트립을 이너 라이너에 이용했기 때문에, 타이어의 배치 부분에 따라 두께를 조정한 미가황 생커버의 설계가 가능해진다. 예컨대, 버트레스부만을 두껍게 설계할 수 있기 때문에, 가스 배리어성, 타이어 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한 리본형의 스트립이기 때문에, 타이어의 사이즈에 관계없이 적용할 수 있다. 특히 제1 층의 열가소성 엘라스토머 조성물에 유기화 처리 점토 광물을 혼합하고, 그것을 SIS 및/또는 SIB로 이루어지는 제2 층과 접합한 적층체를 이용했기 때문에, 공기 차단성을 유지하고, 전체의 두께를 얇게 할 수 있어 경량화를 달성할 수 있고, 구름 저항의 경감을 도모할 수 있다. 또한 인접하는 카커스 플라이와의 접착성을 높여, 굴곡 균열 성장을 경감시킬 수 있다.
- [0060] 더구나, 본 발명의 이너 라이너를 이용한 타이어를 제조함으로써, 타이어 원주 방향 및 타이어의 비트 사이에서의 이너 라이너의 두께를 균일화할 수 있기 때문에, 타이어의 유니포미티(RFV)를 향상시킬 수 있다.
- [0061] 본 발명은 열가소성 엘라스토머 조성물을 이용하고, 양단에 귀부를 갖는 스트립을 이너 라이너에 이용했기 때문에, 타이어의 배치 부분에 따라 두께를 조정한 미가황 생커버의 설계가 가능해진다. 예컨대, 버트레스부만을 두껍게 설계할 수 있기 때문에, 가스 배리어성, 타이어 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한 리본형의 스트립이기 때문에, 타이어의 사이즈에 관계없이 적용할 수 있다. 특히 SIBS와 스티렌-무수말레산 공중합체를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제1 층과, SIS 및 SIB의 적어도 어느 하나를 포함하는 제2 층과 접합한 적층체를, 상기 귀부를 갖는 스트립에 채용함으로써, 타이어 둘레 상의 두께가 균일해지는 제법이기 때문에, 레이디얼 포스 바리에이션(RFV)을 개선할 수 있는 이점이 있다.
- [0062] 그리고, 이러한 스트립을 이너 라이너에 이용한 공기 타이어는, 공기 차단성을 유지하고, 전체의 두께를 얇게 할 수 있어 경량화를 달성할 수 있고, 구름 저항의 경감을 도모할 수 있다. 또한 인접하는 카커스 플라이와의 접착성을 높여, 굴곡 균열 성장을 경감시킬 수 있다.
- [0063] 본 발명은 폴리머 조성물을 이용하고, 양단에 귀부를 갖는 스트립을 이너 라이너에 이용했기 때문에, 타이어의 배치 부분에 따라 두께를 조정한 미가황 생커버의 설계가 가능해진다. 예컨대, 버트레스부만을 두껍게 설계할 수 있기 때문에, 가스 배리어성, 타이어 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한 리본형의 스트립이기 때문에, 타이어의 사이즈에 관계없이 적용할 수 있다.
- [0064] 특히, 귀부를 형성한 스트립에, 열가소성 엘라스토머와, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무를 적어도 1종의 혼합물을 폴리머 성분으로서 이용하고, 이것을 유황으로 가황함으로써 얻은 폴리머 조성물로 이루어지는 폴리머 시트를 이용함으로써, 이너 라이너를 경량화하여 구름 저항을 경감시키고, 또한 가황 공정시에 블래더의 열과 압력에 의해 이너 라이너가 파괴 또는 변형되는 것을 방지하고, 표면에 흠집이나 내부에 에어 잔류물 등의 발생을 없앨 수 있다. 또한 이너 라이너와 카커스 플라이의 접착성을 개선하여, 타이어 주행시의 반복 굴곡 변형과 함께 균열 성장을 경감시킨다.
- [0065] 본 발명은 열가소성 엘라스토머 조성물을 이용하고, 양단에 귀부를 갖는 스트립을 이너 라이너에 이용했기 때문에, 타이어의 배치 부분에 따라 두께를 조정한 미가황 생커버의 설계가 가능해진다. 예컨대, 버트레스부만을 두껍게 설계할 수 있기 때문에, 가스 배리어성, 타이어 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한 리본형의 스트립이기 때문에, 타이어의 사이즈에 관계없이 적용할 수 있다.
- [0066] 특히, 귀부를 형성한 스트립에 제1 층과 제2 층의 적층체를 이용하고, 제1 층 또는 제2 층 중 어느 층에  $\beta$ -피넨을 포함하는 이소부틸렌계 변성 공중합체를 포함하는 엘라스토머 조성물을 이용함과 동시에, 상술한 이너 라이너 성형 방법을 채용했기 때문에, 제1 층과 제2 층 사이의 가황 접착을 개선할 수 있다. 그 결과, 제1 층/카커스 플라이 사이, 제1 층/제2 층 사이 및 카커스 플라이/제2 층 사이의 접착력이 개선된다. 이러한 스트립을 이너 라이너에 이용한 공기 타이어는, 공기 차단성을 유지하고, 전체의 두께를 얇게 할 수 있어 경량화를 달성



할 수 있고, 구름 저항의 경감을 도모할 수 있다. 또한 인접하는 카커스 플라이와의 접착성을 높여, 굴곡 균열 성장을 경감시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0067] 도 1은 본 발명의 공기 타이어의 우측 절반의 개략 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 스트립을 제조하는 장치의 개략도이다.
- 도 3은 도 2에 도시한 제조 장치에 있어서 형 롤과 닙 롤의 간격을 도시한 단면도이다.
- 도 4의 (a)~(d)는 본 발명의 스트립의 개략 단면도이다.
- 도 5는 본 발명의 스트립을 이용하여 이너 라이너를 제조하는 방법을 도시한 개략도이다.
- 도 6의 (a)~(d)는 이너 라이너의 배치 상태를 도시한 개략 단면도이다.
- 도 7은 종래의 스트립을 이용하여 이너 라이너를 제조하는 방법을 도시한 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[실시형태 1]

본 발명의 일 실시형태에 있어서, 이너 라이너 형성용의 스트립은, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체 100 질량부에 대하여, 유기화 처리 점도 광물 0.1~50 질량부를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제1 층과, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 및 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체의 적어도 어느 하나를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층의 적층체로 구성되어 있고, 상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm이다. 이하, 상기 스트립, 상기 스트립의 제조방법, 상기 스트립을 이용한 공기 타이어, 및 상기 공기 타이어의 제조방법에 관해 설명한다.

본 발명은 공기 타이어의 내측에 배치되는 이너 라이너용의 스트립, 상기 스트립의 제조방법, 또한 상기 스트립을 구비한 공기 타이어의 제조방법에 관한 것이다. 상기 이너 라이너는, 원통 드럼 상에서, 양단에 귀부를 갖는 리본형의 스트립을 나선형으로 권취시킴으로써 제조된다. 여기서 리본형의 스트립은, 마무리의 단면 형상에 가까운 상태로 압출 성형한다.

상기 스트립은, 적어도 2층의 적층체로 형성된다. 제1 층은 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIBS)를 포함하고, 제2 층은 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIS) 및 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체(SIB)의 적어도 어느 하나를 포함한다. 여기서 제1 층은, 두께가 0.05 mm~0.6 mm의 범위, 제2 층은 두께가 0.01 mm~0.3 mm의 범위가 바람직하다. 그리고 상기 제2 층은 카커스 플라이의 고무층과 접하도록 배치되어 있다.

<타이어의 구조>

본 발명에서 제조되는 공기 타이어의 실시형태를 도면에 기초하여 설명한다. 도 1은 공기 타이어의 우측 절반의 개략 단면도이다. 도면에 있어서 공기 타이어(1)는, 트레드부(2)와, 상기 트레드부 양단으로부터 토로이드 형상을 형성하도록 측벽부(3)와 비드부(4)를 갖고 있다. 또한, 비드부(4)에는 비드 코어(5)가 매설된다. 또한, 일방의 비드부(4)로부터 타방의 비드부에 걸쳐 설치되고, 양단을 비드 코어(5)의 둘레에 감아서 걸리는 카커스 플라이(6)와, 상기 카커스 플라이(6)의 크라운부 외측에는, 적어도 2장의 플라이로 이루어지는 벨트층(7)이 배치되어 있다.

상기 벨트층(7)은, 통상, 스틸 코드 또는 아라미드 섬유 등의 코드로 이루어지는 플라이의 2장을 타이어 둘레 방향에 대하여, 코드가 통상 5~30°의 각도가 되도록 플라이 사이에서 서로 교차하도록 배치된다. 또 벨트층의 양단 외측에는 토핑 고무층을 형성하여, 벨트층 양단의 박리를 경감시킬 수 있다. 또한 카커스 플라이는 폴리에스테르, 나일론, 아라미드 등의 유기 섬유 코드가 타이어 둘레 방향에 대략 90°로 배열되어 있고, 카커스 플라이와 그 접음부에 둘러싸이는 영역에는, 비드 코어(5)의 상단으로부터 측벽 방향으로 연장되는 비드 에이펙스(8)가 배치된다. 또한 상기 카커스 플라이(6)의 타이어 반경 방향 내측에는 일방의 비드부(4)로부터 타방의 비

드부(4)에 걸친 이너 라이너(9)가 배치되어 있다.

[0075] <스트립>

[0076] 도 4에 있어서 (a)~(d)에 스트립(10)의 실시형태의 단면도를 도시한다. 스트립(10)은, 스트립 본체(10A)의 두께(T1)가 0.05 mm~1.0 mm이다.

[0077] 상기 스트립 본체(10A)의 두께(T1)가, 0.05 mm 미만에서는, 압출 성형이 곤란해지고, 소정 두께의 이너 라이너를 형성하기 위해 압출 성형의 횟수를 불필요하게 증가시키고, 또한 1.0 mm를 초과하면, 이너 라이너의 굴곡 내 구성의 저하, 경량화를 기대할 수 없게 된다. 상기 스트립의 두께(T1)는, 바람직하게는 0.1 mm~0.6 mm의 범위이다. 그리고 스트립 전체의 폭(W0)은, 5 mm~40 mm의 범위에서 조정되고, 바람직하게는 10~30 mm의 범위이다.

[0078] 상기 스트립 본체(10A)의 양측부에 형성되는 귀부(10B)의 두께(T2)는, 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇게 형성되고, 0.02 mm~0.5 mm의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.05 mm~0.3 mm의 범위이다. 귀부의 두께(T2)가 0.02 mm보다 얇으면, 압출 치수 정밀도가 저하될 가능성이 있고, 한편, 귀부의 두께(T2)가 0.5 mm보다 두꺼우면, 인접하는 스트립에서 형성되는 표면의 요철이 커질 가능성이 있다. 여기서, 귀부의 두께(T2)는, 스트립의 폭방향으로 변화되는 경우에는, 폭방향의 평균 두께로서 정의된다.

[0079] 그리고 귀부(10B)의 폭(W2)은, 드럼 상에서 권취의 표면에 형성되는 요철을 매끄럽게 하기 위해 0.5 mm~5.0 mm의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 mm~3.0 mm의 범위로 조정되고, 그리고 (W2×2)의 값은, (W0×0.5)의 값 이하인 것이 바람직하다. 귀부의 폭(W2)이, 0.5 mm~5.0 mm의 범위를 벗어나는 경우에는, 스트립이 접합하여 형성된 이너 라이너의 단면의 두께 치수가 불균일해질 가능성이 있다. 여기서, 스트립의 귀부(10B)는, 스트립 본체의 좌우의 단부에서 대칭 형상이 바람직하지만, 비대칭으로 할 수도 있다.

[0080] 도 4의 (a)는, 스트립의 단면이 대략 평행사변형을 갖고 있다. 좌측의 귀부(10B)는, 하방향으로 두께가 점감하는 형상이고, 우측의 귀부(10B)는 상방향으로 두께가 점감하는 형상을 갖고 있다.

[0081] 도 4의 (b)는, 스트립 본체(10A)의 좌단 방향 및 우단 방향에서, 스트립의 하면 방향으로 두께를 점감한 귀부(10B)가 형성되어 있다. 이 스트립 형상에서는 드럼 상에서 스트립을 접합할 때에, 인접하는 스트립이 서로 접합하는 단부에서 단차가 형성되게 되지만, 그 표면 요철 형상을 작게 한 이너 라이너 시트를 얻을 수 있다.

[0082] 도 4의 (c)는, 좌측의 귀부는 하면에 일정한 두께를 갖고 형성되고, 우측의 귀부는 상면에 일정한 두께를 갖고 형성되어 있다. 이러한 형상으로 함으로써, 드럼 상에서 스트립을 감아 이너 라이너를 형성할 때에 인접하는 스트립의 귀부는, 스트립 단부에서 형성되는 단차를 완화하여, 요철이 작은 접합이 가능해진다. 또 상기 스트립 본체(10A)는, 그 두께(T1)가, 길이 방향으로 일정한 가로로 긴 편평한 직사각형을 이루고 있다.

[0083] 도 4의 (d)는, 스트립 본체(10A)의 좌단 및 우단에서 단차가 형성되어 두께를 얇게 한 귀부(10b)가 형성되고, 스트립의 하면에 일정한 두께를 갖고 있다. 이 경우, 드럼 상에서 스트립을 접합할 때에, 인접하는 스트립의 단부에서 단차가 형성되게 되지만, 그 요철을 작게 할 수 있다.

[0084] 본 발명의 스트립을 상술한 형상으로 함으로써, 드럼 상에서 스트립을 감아 이너 라이너를 형성할 때에 인접하는 스트립의 귀부가, 적절히 끼워 맞추어져 두께 불균일이 없는 접합부를 형성할 수 있다. 또 상기 스트립 본체(10A)의 두께(T1)는, 길이 방향으로 일정한 가로로 긴 편평한 직사각형을 이루고 있다. 또, 본 발명의 귀부는, 이들의 형상에 한정되지 않고 각종 변형예를 채용할 수 있다.

[0085] <적층체>

[0086] 본 발명에 있어서, 이너 라이너는 리본형의 스트립을 드럼 상에 감아 제조되고, 상기 스트립은 적층체가 이용된다. 여기서 적층체는 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIBS)를 포함하는 제1 층과, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIS) 및 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체(SIB)의 적어도 어느 하나를 포함하는 제2 층으로 이루어진다.

[0087] 이러한 적층체의 폭방향의 양측에 귀부를 형성한 스트립을 제조하여 이너 라이너에 채용함으로써, 표면의 요철을 작게 하여 매끄럽게 할 수 있어, 요철이 큰 것에 의한 공기 잔류 등의 종래의 문제를 해결할 수 있다.

[0088] <제1 층>

[0089] 상기 제1 층은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체(이하, 「SIBS」라고도 함) 100 질량부에 대하여, 유기화 처리 점토 광물 0.1~50 질량부를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어진다.

- [0090] SIBS의 이소부틸렌 블록 유래에 의해, SIBS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 시트는 우수한 내공기투과성을 갖는다. 따라서, SIBS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 시트를 이너 라이너에 이용한 경우, 내공기투과성이 우수한 공기 타이어를 얻을 수 있다.
- [0091] 또한, SIBS는 방향족 이외의 분자 구조가 완전 포화인 것에 의해, 열화 경화가 억제되고, 우수한 내구성을 갖는다. 따라서, SIBS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 시트를 이너 라이너에 이용한 경우, 내구성이 우수한 공기 타이어를 얻을 수 있다.
- [0092] SIBS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 시트를 이너 라이너에 적용하여 공기 타이어를 제조한 경우에는, 내공기투과성을 확보할 수 있다. 따라서 할로젠화부틸 고무 등의, 종래 내공기투과성을 부여하기 위해 사용되어 온 고비중의 할로젠화 고무를 사용할 필요가 없고, 사용하는 경우에도 사용량의 저감이 가능하다. 이에 따라 타이어의 경량화가 가능하고, 연비의 향상 효과가 얻어진다.
- [0093] SIBS의 분자량은 특별히 제한은 없지만, 유동성, 성형화 공정, 고무 탄성 등의 관점에서, GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량이 50,000~400,000인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 50,000 미만이면 인장 강도, 인장 신장이 저하될 우려가 있고, 400,000을 초과하면 압출 가공성이 나빠질 우려가 있다. SIBS는 내공기투과성과 내구성을 보다 양호하게 하는 관점에서, SIBS 중의 스티렌 성분의 함유량은 10~30 질량%, 바람직하게는 14~23 질량%인 것이 바람직하다.
- [0094] 상기 SIBS는, 그 공중합체에 있어서, 각 블록의 중합도는, 고무 탄성과 취급(중합도가 10,000 미만에서는 액상이 됨)의 면에서 이소부틸렌에서는 10,000~150,000 정도, 또한 스티렌에서는 5,000~30,000 정도인 것이 바람직하다.
- [0095] SIBS는, 일반적인 비닐계 화합물의 리빙 양이온 중합법에 의해 얻을 수 있다. 예컨대, 일본 특허 공개 소62-48704호 공보 및 일본 특허 공개 소64-62308호 공보에는, 이소부틸렌과 다른 비닐 화합물의 리빙 양이온 중합이 가능하고, 비닐 화합물에 이소부틸렌과 다른 화합물을 이용함으로써 폴리이소부틸렌계의 블록 공중합체를 제조할 수 있는 것이 개시되어 있다.
- [0096] SIBS는 분자 내에 방향족 이외의 이중 결합을 갖고 있지 않기 때문에, 분자 내에 이중 결합을 갖고 있는 중합체, 예컨대 폴리부타디엔에 비해 자외선에 대한 안정성이 높고, 따라서 내후성이 양호하다.
- [0097] <유기화 처리 점토 광물>
- [0098] 적층체의 제1 층은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체 100 질량부에 대하여, 유기화 처리 점토 광물 0.1~50 질량부를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어진다.
- [0099] 상기 유기화 처리 점토 광물이란, 유기 화합물을 인터칼레이트(intercalate)한 층형 점토 광물이다. 유기 화합물이 층형 점토 광물의 층 사이에 인터칼레이트됨으로써, 층 사이가 넓어지고, 폴리머에 대한 분산성이 향상된다.
- [0100] 층형 점토 광물은, 층형 규산염 광물의 일종으로, 결정 구조는 규산 사면체층-알루미나 팔면체층-규산 사면체층의 3층이 적층되어 있고, 그 단위층은 두께 약 10 Å(1 nm), 넓이 0.1~1 μm라는 매우 얇은 판형으로 되어 있다.
- [0101] 층형 점토 광물의 대표로서 몬모릴로나이트를 들 수 있다. 몬모릴로나이트는 결정 구조 중의 알루미나 팔면체층의 중심 원자인 Al의 일부가 Mg으로 치환됨으로써 양전하 부족이 되고, 각 결정층 자체는 부(負)로 대전하고 있지만, 결정층 사이에  $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$  등의 양이온을 끼움으로써 전하 부족을 중화시켜, 안정 상태가 된다. 그 때문에, 몬모릴로나이트는 결정층이 몇층이나 중첩된 상태로 존재하고 있다.
- [0102] 몬모릴로나이트의 판형 결정층 표면에 물이 접촉하면, 층 사이의 교환성 양이온에 수분자가 수화하고, 층 사이가 팽창한다. 또한, 몬모릴로나이트의 양이온 교환성을 이용하여 층 사이에 유기 화합물을 인터칼레이트함으로써, 층 사이가 넓어지고, 유기 용매나 폴리머에 대한 분산성이 향상된다.
- [0103] 층형 점토 광물로는, 예컨대, 몬모릴로나이트(특히 나트륨몬모릴로나이트, 마그네슘몬모릴로나이트 및 칼슘몬모릴로나이트), 벤토나이트, 카올리나이트, 논라이트, 바이텔라이트, 볼콘스코이트, 헥토라이트, 사포나이트, 사우코나이트, 소보카이트, 스티븐사이트, 스빈포다이트, 버미큘라이트 등의 스멕타이트계 점토 등과 같은 필로실리케이트류, 일라이트 및 일라이트/스멕타이트의 혼합물(렉토라이트, 타로소마이트, 레디카이트 및 상기 점토 화합물과 일라이트의 혼합물) 등의 운모 광물류 또는 아타풀자이트 및 세피올라이트하이드로탈사이트계 층형 화

합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 스펙타이트계 점토가 바람직하고, 특히 몬모릴로나이트계 점토가 바람직하다. 또한, 스펙타이트계 점토 광물을 포함하는 벤토나이트를 이용해도 좋다. 이들 층형 점토 광물은 일반적으로는 천연 광물을 채취하여 소정의 정제 조작을 거쳐 얻어진다. 이들의 합성 점토는 구별 없이 사용할 수 있다.

- [0104] 인터칼런트(intercalant)로서 사용할 수 있는 유기 화합물로는, 이온화하기 쉬운 극성기를 분자 내에 갖는 유기 화합물을 들 수 있다. 극성기를 갖는 유기 화합물은, 스펙타이트계 점토 광물의 산소 이온 등 부이온으로 덮인 층의 표면과의 사이에서 강한 상호 작용을 일으켜, 층형 점토 광물의 층 사이에 비집고 들어가(인터칼레이트), 층 사이를 넓혀 팽창시키는 것으로 생각되고 있다.
- [0105] 유기 화합물은, 탄소원자를 6개 이상 갖는 알킬기를 갖고, 말단에 이온화하는 극성기를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 히드록실기 또는 카르복실기를 갖는 것이나, 알데히드류, 아민류, 아마이드류 또는 4급 암모늄염을 들 수 있다.
- [0106] 히드록실기를 갖는 유기 화합물로는, 옥틸알콜, 노닐알콜 등의 지방족 알콜, 알킬기가 치환한 방향족 알콜 등의 알콜류 외에, 페놀류 등을 들 수 있다.
- [0107] 카르복실기를 갖는 유기 화합물은, 스테아르산, 팔미트산, 라우르산 등의 직쇄형 지방족, 올레산 등의 직쇄형 알켄산, 리놀렌라이드산 등의 디엔산, 트리엔산 등의 폴리 불포화 지방족산 등을 들 수 있다.
- [0108] 알데히드류로는 헥살알데히드 등을 들 수 있다. 아민류 또는 아마이드류로는, 1 이상의 아민 또는 아마이드를 갖는 극성 유기 화합물, 예를 들면 알킬아민, 아미노시클로알칸 및 아미노시클로알칸 치환체, 고리형 지방족 디아민, 지방족 아민, 알킬 방향족 아민, 알킬디아릴아민, 지방족 아마이드 등을 들 수 있고, 1급, 2급, 및/또는 3급 아민 또는 아마이드가 포함된다. 그 중에서도, 알킬아민, 지방족 아민, 알킬 방향족 아민, 알킬디아릴아민이 바람직하다. 상기 유기 화합물은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0109] 바람직한 아민류로는, 1-헥실아민, 1-헵틸아민, 1-옥틸아민, 1-노닐아민, 1-도데실아민, 1-헥사데실아민, 1-옥타데실아민, 올레일아민 등의 1급 아민, 디-n-도데실아민, 디-n-헥사데실아민, 디-n-옥타데실아민 등의 2급 아민, 디메틸-n-옥틸아민, 디메틸-n-데실아민, 디메틸-n-테트라데실아민, 디메틸-n-헥사데실아민, 디메틸-n-옥타데실아민, 디메틸올레일아민 등의 3급 아민, 디-n-데실메틸아민, 디코코알킬메틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-데실아민, 트리-n-헥사데실아민 등의 지방족 아민을 들 수 있다.
- [0110] 바람직한 아마이드류로는, 헥실아מיד, 헵틸아מיד, 옥틸아מיד, 노닐아מיד, 라우라מיד, 미리스타מיד, 팔미타מיד, 스테라מיד, 팔미아מיד, 올레아מיד, 리놀레아מיד 등을 들 수 있다.
- [0111] 또한, 극성기를 갖는 유기 화합물로서 니트릴기 또는 락탐기를 갖는 것, 피리딘류, 에스테르류, 계면 활성제류, 에테르류 등을 사용할 수도 있다.
- [0112] 4급 암모늄염으로는, 예를 들면 디메틸디스테아릴암모늄염, 트리메틸스테아릴암모늄염, 디메틸디옥타데실암모늄, 디메틸벤질옥타데실암모늄, 트리메틸옥타데실암모늄 등을 들 수 있다.
- [0113] 층형 점토 광물에 유기 화합물을 인터칼레이트하는 방법으로는, 공지된 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면 몬모릴로나이트계 점토 광물과 유기 화합물을 접촉시키기 위해, 미리 층형 점토 광물에 그 질량의 10 질량%로부터 20배 정도의 물을 포함시키고, 그 후 유기 화합물과 몬모릴로나이트계 점토 광물을 접촉시켜, 유기화 처리 점토 광물을 얻는 방법이 있다.
- [0114] 유기화 처리 점토 광물 중의 유기 화합물의 양이온 교환량은, 50~200 meq/100 g이 바람직하다.
- [0115] 유기화 처리 점토 광물의 배합량은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체 100 질량부에 대하여, 0.1~50 질량%이고, 또한 0.5~30 질량%가 바람직하다. 유기화 처리 점토 광물의 배합량이 0.1 질량% 미만이면, 열가소성 엘라스토머 조성물의 공기 투과성, 고온시의 인장 특성이 저하된다. 또한, 유기화 처리 점토 광물의 배합량이 50 질량%를 초과하면, 열가소성 엘라스토머 조성물의 경도가 지나치게 커져 굴곡 피로성이 저하된다.
- [0116] <열가소성 엘라스토머 조성물의 첨가제>
- [0117] 본 발명의 일 실시형태에서의 열가소성 엘라스토머 조성물에는, 그 밖의 보강제, 가황제, 가황 촉진제, 각종 오일, 노화 방지제, 연화제, 가소제, 커플링제 등의 일반적인 폴리머 조성물에 배합되는 각종 배합제 및 첨가제를 배합할 수 있다. 또한, 이들 배합제, 첨가제의 함유량도 일반적인 양으로 할 수 있다.
- [0118] <제1 층의 두께>



- [0119] SIBS를 포함하는 제1 층의 두께는, 0.05~0.6 mm가 바람직하다. 제1 층의 두께가 0.05 mm 미만이면, 적층체를 이너 라이너에 적용한 생타이어의 가황시에, 제1 층이 프레스 압력에 의해 파괴되어, 얻어진 타이어에 있어서 에어 리크 현상이 생길 우려가 있다. 한편, 제1 층의 두께가 0.6 mm를 초과하면, 타이어 중량이 증가하여, 저연비 성능이 저하된다. 제1 층의 두께는, 또한 0.05~0.4 mm인 것이 바람직하다. 제1 층은, SIBS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물을 압출 성형, 캘린더 성형 등의 열가소성 수지, 열가소성 엘라스토머를 시트화하는 통상의 방법에 의해 시트화하여 얻을 수 있다.
- [0120] <제2 층>
- [0121] 상기 제2 층은 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 및 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체의 적어도 어느 하나를 포함한다.
- [0122] 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIS)의 이소프렌 블록은 소프트 세그먼트이기 때문에, SIS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 시트는 고무 성분과 가황 접착하기 쉽다. 따라서, SIS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 시트를 이너 라이너에 이용한 경우, 상기 이너 라이너는, 예를 들면 카커스 플라이의 고무층과의 접착성이 우수하기 때문에, 내구성이 우수한 공기 타이어를 얻을 수 있다.
- [0123] 상기 SIS의 분자량은 특별히 제한은 없지만, 고무 탄성 및 성형성의 관점에서, GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량이 100,000~290,000인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 100,000 미만이면 인장 강도가 저하될 우려가 있고, 290,000을 초과하면 압출 가공성이 나빠지기 때문에 바람직하지 않다. SIS 중의 스티렌 성분의 함유량은, 점착성, 접착성 및 고무 탄성을 유지하기 위해 10~30 질량%가 바람직하다.
- [0124] 본 발명에 있어서, SIS에서의 각 블록의 중합도는, 고무 탄성과 취급의 관점에서 이소프렌에서는 500~5,000 정도, 또한 스티렌에서는 50~1,500 정도인 것이 바람직하다.
- [0125] 상기 SIS는, 일반적인 비닐계 화합물의 중합법에 의해 얻을 수 있고, 예컨대, 리빙 양이온 중합법에 의해 얻을 수 있다. SIS 층은, SIS를 압출 성형, 캘린더 성형과 같은 열가소성 수지, 열가소성 엘라스토머를 필름화하는 통상의 방법에 의해 필름화하여 얻을 수 있다.
- [0126] 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체(SIB)의 이소부틸렌 블록은 소프트 세그먼트이기 때문에, SIB를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 시트는 고무 성분과 가황 접착하기 쉽다. 따라서, SIB를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 시트를 이너 라이너에 이용한 경우, 상기 이너 라이너는, 예를 들면 카커스나 인슐레이션을 형성하는 인접 고무와의 접착성이 우수하기 때문에, 내구성이 우수한 공기 타이어를 얻을 수 있다.
- [0127] SIB로는, 직쇄형의 것을 이용하는 것이 고무 탄성 및 접착성의 관점에서 바람직하다. SIB의 분자량은 특별히 제한은 없지만, 고무 탄성 및 성형성의 관점에서, GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량이 40,000~120,000인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 40,000 미만이면 인장 강도가 저하될 우려가 있고, 120,000을 초과하면 압출 가공성이 나빠질 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0128] SIB 중의 스티렌 성분의 함유량은, 점착성, 접착성 및 고무 탄성을 유지하기 위해 10~35 질량%인 것이 바람직하다.
- [0129] 본 발명에 있어서, SIB에서의 각 블록의 중합도는, 고무 탄성과 취급의 관점에서 이소부틸렌에서는 300~3,000 정도, 또한 스티렌에서는 10~1,500 정도인 것이 바람직하다.
- [0130] 상기 SIB는, 일반적인 비닐계 화합물의 중합법에 의해 얻을 수 있고, 예컨대, 리빙 양이온 중합법에 의해 얻을 수 있다. 예를 들면, 국제 공개 제2005/033035호에는, 교반기에 메틸시클로hex산, n-부틸클로라이드, 쿠밀클로라이드를 첨가하고, -70℃로 냉각시킨 후, 2시간 반응시키고, 그 후에 대량의 메탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 60℃에서 진공 건조시켜 SIB를 얻는다는 제조방법이 개시되어 있다.
- [0131] SIS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물의 시트, 또는 SIB를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물의 시트는, SIS 또는 SIB를 압출 성형, 캘린더 성형 등의 열가소성 수지, 열가소성 엘라스토머를 시트화하는 통상의 방법에 의해 시트화하여 얻을 수 있다.
- [0132] 제2 층의 두께는, 0.4 mm 이하, 바람직하게는 0.01 mm~0.3 mm이다. 여기서 제2 층의 두께란, 제2 층이 SIS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물의 시트(이하, SIS 층이라고도 함)만으로 이루어지는 경우에는 상기 SIS 층의 두께를, 제2 층이 SIB를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물의 시트(이하, SIB 층이라고도 함)만으로 이

루어지는 경우에는 상기 SIB 층의 두께를, 제2 층이 SIS 층 및 SIB 층의 2층으로 이루어지는 경우에는, 상기 SIS 층 및 상기 SIB 층의 합계 두께를 의미한다. 제2 층의 두께가 0.01 mm 미만이면, 적층체를 이너 라이너에 적용한 생타이어의 가황시에, 제2 층이 프레스 압력에 의해 파괴되어 가황 접착력이 저하될 우려가 있다. 한편, 제2 층의 두께가 0.4 mm를 초과하면, 타이어 중량이 증가하여 저연비 성능이 저하된다. 제2 층의 두께는, 또한 0.01~0.3 mm인 것이 바람직하다.

[0133] <스트립의 제조방법>

[0134] 도 2에 있어서 스트립(10)을 제조하는 제조방법을 설명한다. 스트립의 제조 장치(11)는, 가로로 긴 직사각형 단면의 열가소성 엘라스토머의 시트(12)를 압출 형성하는 압출 장치(13)와, 그 압출구(16)의 근방에 배치되는 한쌍의 형 롤러(14)로 구성된다.

[0135] 상기 압출 장치(13)는, 스크루 축(15)을 갖는 압출기 본체(13A)와, 이 압출기 본체(13A)로부터 토출되는 열가소성 엘라스토머의 시트를 형성하여 압출구(16)로부터 압출하는 압출 헤드(13B)를 구비한다. 압출기 본체(13A)는, 투입되는 열가소성 엘라스토머를, 감속 기능을 구비한 전동기에 의해 구동되는 상기 스크루 축(15)에 의해 혼련, 용융한다.

[0136] 또한 상기 압출 헤드(13B)는, 상기 압출기 본체(13A)의 선단에 부착되고 상기 압출구(16)를 구성하는 압출 성형용의 노즐(17)을 구비하고 있다.

[0137] 다음으로, 한쌍의 형 롤러(14)는, 상, 하의 롤(14A, 14B)을 갖는 구성을 이루고, 압출구(16)로부터의 압출 방향에 대하여 직교하는 가로 방향에서 유지된다. 그리고, 상, 하의 형 롤(14A, 14B)은, 서로 동일한 속도로 또한 동기하면서 회전 가능하게 구동 제어된다.

[0138] 그리고, 이 상, 하의 형 롤(14A, 14B) 사이의 간극부의 형상은 도 3에 도시한 바와 같이, 상기 스트립(10)의 단면 형상에 근사하고 있다. 여기서 「근사하고 있다」란, 스트립(10)의 단면 형상과 실질적으로 상사형이고, 팽창을 고려하여 상사비는 통상 0.50~0.90의 범위이다. 스트립의 귀부의 두께에 대응하는 간극 부분(K1)에서의 롤(14A)과 롤(14B)의 거리는, 스트립 본체의 두께에 대응하는 간극 부분(K2)에서의 롤(14A)과 롤(14B)의 거리보다 작다.

[0139] 즉, 상, 하의 형 롤(14A, 14B)의 일방 또는 쌍방은, 직원통형의 롤 본체의 주위 표면에, 상기 스트립 본체(10A)에 상당하는 오목 부분(14a, 14b)을 오목하게 형성하고 있다. 따라서, 형 롤(14A, 14B) 사이에서의 간극 부분(K1)에 의해 귀부(10B)가 성형되고, 상기 오목 부분(14a, 14b)이 이루는 간극 부분(K2)에 의해 스트립 본체(10A)가 성형된다.

[0140] 이와 같이, 제조 장치(11)에서는, 우선 압출 장치(13)를 이용하여, 가로로 긴 직사각형의 시트(12)를 형성하고, 형 롤 성형에서의 발열이 생기지 않는 조건에서, 형 롤의 형상을 시트 전사한다. 그리고, 귀부가 형성된 스트립(12A)은 프리 롤러(18)에 의해 형 롤러(14B)로부터 박리되어 최종 형상으로 가공된다. 따라서 치수의 정밀도 및 안정성이 높아지고, 통상, 캘린더 성형에 있어서 필요하다고 여겨졌던 폭 조정을 위한 나이프 커트 작업이 불필요해지는 등 제조 효율을 향상시킬 수 있다. 더구나 귀부(10B)에서의 두께(T2)의 변동을 경감시킬 수 있어, 높은 품질의 스트립(10)을 제조할 수 있다.

[0141] 또, 이를 위해서는, 압출 헤드(13B)에서의 상기 압출구(16)의 개구 높이(HA1)를, 상기 스트립의 두께(T1)의 2~7배, 또한 상기 압출구(16)의 개구폭(WA1)을 상기 스트립의 폭(W0)의 0.7~1.0배로 하는 것이 바람직하다.

[0142] 상기 개구 높이(HA1)가 T1의 7배를 초과하면, 및 개구폭(WA1)이 W0의 0.7배보다 작을 때에는, 형 롤 성형에서의 가공률이 과대해져 스트립(10)의 품질 및 정밀도가 저하된다. 특히 폭의 정밀도가 불안정해져, 나이프 커트에 의한 폭 정밀도의 유지가 필요해지게 된다. 또한 상기 개구 높이(HA1)가 T1의 2배보다 작을 때, 1.0 mm 이하의 스트립(10)을 얻기 위해서는, 압출시의 시트 두께가 얇아지는 점에서, 압출 압력이 높아지고, 치수가 불안정해져 버린다. 한편 개구폭(WA1)이 W0의 1배를 초과하면, 반대로 가공률이 과소가 되어, 스트립(10)이 절단되는 문제가 있고 치수 안정성도 저하된다.

[0143] 또, 상기 성형 공정, 박리 공정에 이용되는 형 롤 및 프리 롤은, 이형 처리를 하고 있는 것이 바람직하다. 이형 처리는, 예컨대, 롤 표면을 질화(라디칼 질화, 카너크(Kanuc) 처리)하여, Cr-N 코팅(경도 Hv : 200~800, 막두께 : 25~500  $\mu\text{m}$ )으로 하는 방법, 혹은 경질 크롬에 테플론(등록 상표)을 함침시킨 도금(경도 Hv : 800~1000, 막두께 : 25~1000  $\mu\text{m}$ ), 다이아몬드·라이크·카본(DLC) 코팅(경도 Hv : 2000~7000, 막두께 : 0.2~3.0  $\mu\text{m}$ ), 테플론(등록 상표) 코팅(경도 Hv : 100~500, 막두께 : 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ ) 등의 종래의 기술을 채용할 수 있다.

- [0144] <열가소성 엘라스토머 조성물의 제조방법>
- [0145] 열가소성 엘라스토머 조성물은, 종래부터 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 각 재료를 소정의 배합 비율이 되도록 칭량한 후, 오픈 롤, 밴버리 믹서 등의 고무 혼련 장치를 이용하여, 100~250℃에서 5~60 분간 혼련함으로써, 열가소성 엘라스토머 조성물의 펠릿을 얻을 수 있다.
- [0146] <이너 라이너의 제조>
- [0147] 본 발명의 이너 라이너는, 리본형의 스트립(10)을, 스트립 본체(10A)가 서로 중복되도록 권취하여 형성한다. 도 5의 (a)에 도시한 바와 같이, 원통 드럼(D) 상에서 인접하는 스트립(10)은, 그 스트립 본체(10A)가, 예컨대 3 mm~38 mm의 범위에서 서로 중복되도록 권취하여 나선형으로 순차로 감으면서 이너 라이너를 형성한다. 여기서 스트립(10)은, 권취시에, 도 5의 (b)에 단부를 확대하여 도시한 바와 같이, 인접하는 스트립 사이에서 단차를 형성하지만, 그 귀부에 의해 요철 단차(d)는 완화되게 된다. 한편, 도 7에 도시한 바와 같이, 종래의 단면이 장 방형의 스트립이고 귀부를 갖지 않는 것을 이용한 경우의 요철 단차(d0)는, 귀부를 갖는 스트립의 경우의 요철 에 비교하여 약 2배로 되어 있다.
- [0148] 이와 같이, 귀부를 갖는 스트립을 이용한 경우에는, 이너 라이너에 요구되는 최종 단면 형상에 근사시키는 것을 용이하게 한다. 더구나 매끄러운 윤곽 형상이 얻어지고, 가황 후의 표면 흠집의 발생을 방지할 수 있다. 한편, 종래의 동일한 두께의 스트립과 대략 동일한 정도의 감음 횟수에 의해 이너 라이너를 형성할 수 있어, 생산 능력의 저하나 에어 잔류물의 발생을 억제할 수 있다.
- [0149] <공기 타이어의 제조방법>
- [0150] 본 발명의 공기 타이어는, 일반적인 제조방법을 이용할 수 있다. 도 6에 있어서 적층체(PL)를 이용하여 스트립을 제조하고, 상술한 방법으로 이너 라이너를 제조한다. 공기 타이어(1)의 생타이어에 상기 이너 라이너를 적용하여 다른 부재와 함께 가황 성형함으로써 제조할 수 있다. 적층체(PL)를 생타이어에 배치할 때에는, 적층체(PL)의 제2 층인 SIS 층으로 이루어지는 PL2 또는 SIB 층으로 이루어지는 PL3 이, 카커스 플라이(C)에 접하도록 타이어 반경 방향 외측을 향해 배치한다. 이와 같이 배치하면, 타이어 가황 공정에서, SIS 층으로 이루어지는 PL2 또는 SIB 층으로 이루어지는 PL3 과 카커스 플라이(C)의 접착 강도를 높일 수 있다. 얻어진 공기 타이어는, 이너 라이너와 카커스 플라이(C)의 고무층이 양호하게 접착하고 있기 때문에, 우수한 내공기투과성 및 내구성을 갖는다.
- [0151] <이너 라이너의 배치 상태>
- [0152] 본 발명의 가황 타이어에 있어서, 적층체로 형성되는 이너 라이너의 배치 상태를 도 6에 도시한다. 도 6의 (a)에 있어서, 적층체(PL)는, SIBS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물을 포함하는 제1 층(이하, SIBS 층이라고도 함)으로 이루어지는 PL1 및 SIS 층으로 이루어지는 제2 층 PL2로 구성된다. 상기 적층체(PL)를 공기 타이어의 이너 라이너에 적용하는 경우, SIS 층으로 이루어지는 PL2가 카커스 플라이(C)에 접하도록 타이어 반경 방향 외측을 향해 설치하면, 타이어의 가황 공정에서, SIS 층으로 이루어지는 PL2와 카커스 플라이(C)의 접착 강도를 높일 수 있다. 따라서 얻어진 공기 타이어는, 이너 라이너와 카커스 플라이(C)의 고무층이 양호하게 접착하고 있기 때문에, 우수한 내(耐)공기투과성 및 내구성을 가질 수 있다.
- [0153] 도 6의 (b)에 있어서, 적층체(PL)는, 제1 층으로서의 SIBS 층으로 이루어지는 PL1 및 제2 층으로서의 SIB 층으로 이루어지는 PL3으로 구성된다. 상기 적층체(PL)를 공기 타이어의 이너 라이너에 적용하는 경우, SIB 층으로 이루어지는 PL3의 면을, 카커스 플라이(C)에 접하도록 타이어 반경 방향 외측을 향해 설치하면, 타이어의 가황 공정에서, SIB 층으로 이루어지는 PL3과 카커스(61)의 접착 강도를 높일 수 있다. 따라서 얻어진 공기 타이어는, 이너 라이너와 카커스 플라이(C)의 고무층이 양호하게 접착하고 있기 때문에, 우수한 내공기투과성 및 내구성을 가질 수 있다.
- [0154] 도 6의 (c)에 있어서, 적층체(PL)는, 제1 층으로서의 SIBS 층으로 이루어지는 PL1, 제2 층으로서의 SIS 층으로 이루어지는 PL2 및 SIB 층으로 이루어지는 PL3이 상기한 순으로 적층되어 구성된다. 상기 적층체(PL)를 공기 타이어의 이너 라이너에 적용하는 경우, SIB 층으로 이루어지는 PL3의 면을, 카커스 플라이(C)에 접하도록 타이어 반경 방향 외측을 향해 설치하면, 타이어의 가황 공정에서, SIB 층으로 이루어지는 PL3과 카커스 플라이(C)의 접착 강도를 높일 수 있다. 따라서 얻어진 공기 타이어는, 이너 라이너와 카커스 플라이(C)의 고무층이 양호하게 접착하고 있기 때문에, 우수한 내공기투과성 및 내구성을 가질 수 있다.
- [0155] 도 6의 (d)에 있어서, 적층체(PL)는, 제1 층으로서의 SIBS 층으로 이루어지는 PL1, 제2 층으로서의 SIB 층으로

이루어지는 PL3 및 SIS 층으로 이루어지는 PL2가 상기한 순으로 적층되어 구성된다. 상기 적층체(PL)를 공기 타이어의 이너 라이너에 적용하는 경우, SIS 층으로 이루어지는 PL2의 면을, 카커스 플라이(C)에 접하도록 타이어 반경 방향 외측을 향해 설치하면, 타이어의 가황 공정에서, SIS 층으로 이루어지는 PL2와 카커스 플라이(C)의 접착 강도를 높일 수 있다. 따라서 이너 라이너와 카커스 플라이(C)의 고무층이 양호하게 접착하고 있기 때문에, 우수한 내공기투과성 및 내구성을 가질 수 있다.

[0156] [실시형태 2]

[0157] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 이너 라이너용의 스트립은, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체 60~99.9 질량%와, 스티렌-무수말레산 공중합체 0.5~40 질량%를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제1 층과, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층의 적층체로 구성되어 있고, 상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm이다. 이하, 상기 스트립, 상기 스트립의 제조방법, 상기 스트립을 이용한 공기 타이어, 및 상기 공기 타이어의 제조방법에 관해 설명한다.

[0158] <타이어의 구조>

[0159] 본 실시형태에 있어서, 공기 타이어는 실시형태 1과 동일한 구조를 가질 수 있다.

[0160] <스트립>

[0161] 본 실시형태에 있어서, 스트립은 실시형태 1과 동일한 형상을 가질 수 있다.

[0162] 또, 귀부(10B)의 폭(W2)은, 드럼 상에서 권취의 표면에 형성되는 요철을 매끄럽게 하기 위해 0.5 mm~5.0 mm의 범위가 바람직하고, 그리고 (W2×2)의 값은, (W0×0.5)의 값 이하인 것이 바람직하다.

[0163] <적층체>

[0164] 본 발명에 있어서, 이너 라이너는 리본형의 스트립을 드럼 상에 감아 제조되고, 상기 스트립은 적층체가 이용된다. 여기서 적층체는 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIBS)와 스티렌-무수말레산 공중합체를 포함하는 열가소성 엘라스토머로 이루어지는 제1 층과, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIS)를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층으로 이루어진다. 이러한 적층체의 폭방향의 양측에 귀부를 형성한 스트립을 제조하여 이너 라이너에 채용함으로써, 표면의 요철을 작게 하여 매끄럽게 할 수 있어, 요철이 큰 것에 의한 공기 잔류 등의 종래의 문제를 해결할 수 있다.

[0165] <제1 층>

[0166] 상기 제1 층은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIBS) 60~99.5 질량%와, 스티렌-무수말레산 공중합체(이하, 「SMA」라고도 함) 0.5~40 질량%를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어진다.

[0167] 상기 열가소성 엘라스토머 조성물은, SIBS에 SMA를 배합함으로써, 공기 차단성을 유지하면서, 고무와의 가황 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0168] 본 실시형태에 있어서, SIBS는 실시형태 1과 동일한 것을 이용할 수 있다.

[0169] <스티렌-무수말레산 공중합체>

[0170] 본 명세서에 있어서 스티렌-무수말레산 공중합체(SMA)란, 스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진(이하, 「SMA 베이스 레진」이라고도 함), 스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진이 에스테르화되어 얻어진, 모노에스테르 및 모노카르복실산기를 갖는 스티렌-무수말레산 공중합체의 에스테르 레진(이하, SMA 에스테르 레진이라고도 함) 및 스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진이 암모늄염에 용해된, 스티렌-무수말레산 공중합체 암모늄염 수용액(이하, SMA 레진 암모늄염 수용액이라고도 함)을 포함하는 개념으로서 기재한다.

[0171] 스티렌-무수말레산 공중합체(SMA)는, 분산, 유화에서의 고분자 계면 활성제, 고기능성 가교제로서 사용되고 고무와의 가황 접착성이 매우 우수하다. 또한, 고무에 습윤성을 부여하기 때문에 점착 효과도 우수하다.

[0172] 열가소성 엘라스토머 조성물의 폴리머 성분에 있어서, SMA의 함유량은 0.5~40 질량%이다. SMA의 함유량이 0.5 질량% 이상인 것에 의해, 상기 제2 층과의 접착성이 우수한 이너 라이너를 얻을 수 있다. 또한 SMA의 함유량이



40 질량% 이하인 것에 의해, 우수한 내공기투과성과 내구성을 갖는 이너 라이너를 얻을 수 있다. 폴리머 성분 중의 SMA의 함유량은, 2~30 질량%가 보다 바람직하다.

[0173] (스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진)

[0174] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, SMA는 SMA 베이스 레진을 포함하는 것이 미가황 접착성 및 가황 후 접착성의 관점에서 바람직하다.

[0175] SMA 베이스 레진은, 스티렌 성분/무수말레산 성분의 몰비가 50/50~90/10인 것이, 고연화점 및 높은 열안정성의 관점에서 바람직하다. SMA 베이스 레진은, 중량 평균 분자량이 4,000~20,000인 것이, 가황 후 접착성 및 유동성의 관점에서 바람직하다. 또한 중량 평균 분자량은, 5,000~15,000인 것이 보다 바람직하다.

[0176] SMA 베이스 레진은, 스티렌-무수말레산 공중합체 중의 무수말레산 성분의 산가가 50~600인 것이, 미가황 접착성의 관점에서 바람직하다. 또한 무수말레산 성분의 산가는, 95~500인 것이 보다 바람직하다.

[0177] (스티렌-무수말레산 공중합체의 에스테르 레진)

[0178] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 스티렌-무수말레산 공중합체는, 스티렌-무수말레산 공중합체 베이스 레진이 에스테르화되어 얻어진, 모노에스테르기 및 모노카르복실산기를 갖는 스티렌-무수말레산 공중합체의 에스테르 레진(이하, SMA 에스테르 레진이라고도 함)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0179] SMA 에스테르 레진은, 가황 접착성이 우수하다는 특성을 갖는다. 따라서, SIBS에 SMA 에스테르 레진을 배합함으로써, 고무층과의 가황 접착성이 우수한 이너 라이너용 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻을 수 있다. SMA 에스테르 레진은, 스티렌 성분/무수말레산 성분의 몰비가 50/50~90/10인 것이, 가황 접착성의 관점에서 바람직하다.

[0180] SMA 에스테르 레진은, 중량 평균 분자량이 5,000~12,000인 것이, 가황 후 접착성 및 유동성의 관점에서 바람직하다. 또한 중량 평균 분자량은, 6,000~11,000인 것이 보다 바람직하다. SMA 에스테르 레진은, 무수말레산 성분의 산가가 50~400인 것이, 미가황 고무에 대한 접착성의 관점에서 바람직하다. 또한 무수말레산 성분의 산가는, 95~290인 것이 보다 바람직하다.

[0181] SMA 에스테르 레진은 예컨대 반응 용기에 베이스 레진과 알콜을 도입하고, 불활성 가스 분위기하에서 가열 교반함으로써 제조할 수 있다.

[0182] (스티렌-무수말레산 공중합체 암모늄염 수용액)

[0183] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 스티렌-무수말레산 공중합체는, SMA 베이스 레진이 암모늄염에 용해된, 스티렌-무수말레산 공중합체 암모늄염 수용액(이하, SMA 암모늄염 수용액이라고도 함)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0184] SMA 암모늄염 수용액은, 습윤성이 우수하다는 특성을 갖는다. 따라서, SIBS에 SMA 암모늄염 수용액을 배합함으로써, 접착성이 우수한 이너 라이너용 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻을 수 있다.

[0185] SMA 암모늄염 수용액은, 고형분 농도가 10.0~45.0%인 것이, 미가황 고무에 대한 접착성과 성형 가공성의 관점에서 바람직하다. SMA 암모늄염 수용액은, pH가 8.0~9.5인 것이 접착성의 관점에서 바람직하다. SMA 암모늄염 수용액은 예컨대 반응 용기에 물을 넣고, 격렬히 교반하면서 베이스 레진을 첨가하고, 서서히 수산화암모늄을 첨가하면 발열 반응이 일어난다. 그 후, 소정의 온도까지 가열하고, 용해가 완료될 때까지 교반을 계속함으로써 제조할 수 있다.

[0186] <열가소성 엘라스토머 조성물의 첨가제>

[0187] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 열가소성 엘라스토머 조성물은, 실시형태 1과 동일한 첨가제를 배합할 수 있다.

[0188] <제1 층의 두께>

[0189] SIBS 및 SMA를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제1 층의 두께는, 0.05~0.6 mm가 바람직하다. 제1 층의 두께가 0.05 mm 미만이면, 적층체를 이너 라이너에 적용한 생타이어의 가황시에, 제1 층이 프레스 압력에 의해 파괴되어, 얻어진 타이어에 있어서 에어 리크 현상이 생길 우려가 있다. 한편, 제1 층의 두께가 0.6 mm를 초과하면, 타이어 중량이 증가하여 저연비 성능이 저하된다. 제1 층의 두께는, 또한 0.05~0.4 mm인 것이 바람직하다. 제1 층은, SIBS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물을 압출 성형, 캘린더 성형 등의, 열

가소성 수지, 열가소성 엘라스토머를 시트화하는 통상의 방법에 의해 시트화하여 얻을 수 있다.

[0190] <제2 층>

[0191] 상기 제2 층은 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIS)를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물을 포함한다.

[0192] 본 실시형태에 있어서, SIS는 실시형태 1과 동일한 것을 이용할 수 있다.

[0193] 제2 층의 두께는, 0.4 mm 이하, 바람직하게는 0.01 mm~0.3 mm가 바람직하다. 제2 층의 두께가 0.01 mm 미만이면, 적층체를 이너 라이너에 적용한 생타이어의 가황시에, 제2 층이 프레스 압력에 의해 파괴되어 가황 접착력이 저하될 우려가 있다. 한편, 제2 층의 두께가 0.4 mm를 초과하면, 타이어 중량이 증가하여 저연비 성능이 저하된다. 제2 층의 두께는, 또한 0.01~0.3 mm인 것이 바람직하다.

[0194] <스트립의 제조방법>

[0195] 본 실시형태에 있어서, 스트립의 제조방법은 실시형태 1과 동일한 방법을 이용할 수 있다.

[0196] <열가소성 엘라스토머 조성물의 제조방법>

[0197] 본 발명의 엘라스토머 조성물은, 종래부터 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 상기 각 재료를 소정의 배합 비율이 되도록 칭량한 후, 오픈 롤, 밴버리 믹서 등의 고무 혼련 장치를 이용하여, 100~250℃에서 5~60분간 혼련한다.

[0198] 예컨대, SIBS, SMA, SMA 베이스 레진, SMA 에스테르 레진, SMA 암모늄염 수용액, 및 필요에 따라 각종 첨가제를 2축 압출기에 투입하여 약 100~250℃, 50~300 rpm의 조건하에서 혼련함으로써, 이들 각 성분이 동적 가교된 열가소성 엘라스토머 조성물의 펠릿을 얻는다.

[0199] 2축 압출기 중에서는, 열가소성 엘라스토머 조성물인 SIBS가 매트릭스상이 되고, 고무 성분이 도상이 되어 분산된다. 또한, 2축 압출기 중에서 고무 성분과 첨가제 성분이 반응하고, 도상인 고무 성분이 가교 반응한다. 고무 성분이 2축 압출기 중에서 동적으로 가교(동적 가교)한다. 2축 압출기 중에서 고무 성분이 가교하더라도, 계의 매트릭스상은 열가소성 엘라스토머 성분으로 이루어지기 때문에 계 전체의 전단 점도가 낮아, 압출 가공이 가능해진다.

[0200] 2축 압출기에서 얻어진 동적 가교된 열가소성 엘라스토머 조성물의 펠릿은, 고무 성분은 가교되어 있지만, 매트릭스상의 열가소성 엘라스토머 성분은 가소성을 유지하고 있어, 계 전체의 가소성을 유지하고 있다. 그 때문에, T 다이 압출에 있어서도 가소성을 나타내기 때문에, 시트형으로 성형하는 것이 가능해진다.

[0201] 또한, 동적 가교된 열가소성 엘라스토머 조성물의 펠릿은 고무 성분이 가교되어 있기 때문에, 상기 펠릿을 이용하여 제작된 열가소성 엘라스토머 적층체를 이너 라이너에 적용하여 공기 타이어를 제조할 때에 공기 타이어를 가열하더라도, 카커스층에 대한 이너 라이너의 열가소성 엘라스토머 조성물의 침입을 방지할 수 있다.

[0202] <이너 라이너의 성형>

[0203] 본 실시형태에 있어서, 이너 라이너의 성형은 실시형태 1과 동일한 방법을 이용할 수 있다.

[0204] <공기 타이어의 제조방법>

[0205] 본 실시형태에 있어서, 공기 타이어의 제조방법은 실시형태 1과 동일한 방법을 이용할 수 있다.

[0206] <이너 라이너의 배치 상태>

[0207] 본 발명의 가황 타이어에 있어서, 적층체로 형성되는 이너 라이너의 배치 상태를 도 6의 (a)에 도시한다. 도 6의 (a)에 있어서, 적층체(PL)는, SIBS 및 SMA를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제1 층인 PL1, 및 SIS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층인 PL2로 구성된다. 상기 적층체(PL)를 공기 타이어의 이너 라이너에 적용하는 경우, 제2 층인 PL2가 카커스 플라이(C)에 접하도록 타이어 반경 방향 외측을 향해 설치하면, 타이어의 가황 공정에서, PL2와 카커스 플라이(C)의 접착 강도를 높일 수 있다. 따라서 얻어진 공기 타이어는, 이너 라이너와 카커스 플라이(C)의 고무층이 양호하게 접착하고 있기 때문에, 우수한 내공기투과성 및 내구성을 갖는다.

[0208] [실시형태 3]

- [0209] 본 발명의 실시형태에 있어서, 이너 라이너 형성용의 스트립은, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 폴리머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체를 5 질량% 이상 40 질량% 이하와, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무 성분을 60 질량% 이상 95 질량% 이하 포함하는 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 유황을 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하 포함하는 폴리머 조성물의 폴리머 시트로 이루어지고, 상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm이다.
- [0210] 또한, 본 발명의 다른 실시형태에 있어서, 상기 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체를 5 질량% 이상 40 질량% 이하와, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무 성분을 60 질량% 이상 95 질량% 이하 포함하는 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 유황을 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하 포함하는 폴리머 조성물의 폴리머 시트의 제1 층과, 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 제2 층의 적층체로 구성되어 있다.
- [0211] 이하, 상기 스트립, 상기 스트립의 제조방법, 상기 스트립을 이용한 공기 타이어, 및 상기 공기 타이어의 제조방법에 관해 설명한다.
- [0212] <타이어의 구조>
- [0213] 본 실시형태에 있어서, 공기 타이어는 실시형태 1과 동일한 구조를 가질 수 있다.
- [0214] <스트립 형상>
- [0215] 본 실시형태에 있어서, 스트립은 실시형태 1과 동일한 형상을 가질 수 있다.
- [0216] 또, 귀부(10B)의 폭(W2)은, 드럼 상에서 권취의 표면에 형성되는 요철을 매끄럽게 하기 위해 0.5 mm~5.0 mm의 범위가 바람직하고, 그리고 (W2×2)의 값은, (W0×0.5)의 값 이하인 것이 바람직하다.
- [0217] <스트립 : 폴리머 시트>
- [0218] 본 발명의 스트립은, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체를 5 질량% 이상 40 질량% 이하 및 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무 성분을 60 질량% 이상 95 질량% 이하 포함하는 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 유황을 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하 포함하는 폴리머 조성물로 이루어진다.
- [0219] 폴리머 조성물은, SIBS, 고무 성분 및 유황을 포함한다. SIBS에 고무 성분 및 유황을 첨가하여 가열 혼합하면, 가열 혼합 중에 고무 성분과 유황이 가황 반응하여, SIBS가 매트릭스(해)이고, 고무 성분이 도가 되는 해도 구조를 형성한다.
- [0220] 해도 구조를 갖는 폴리머 조성물은, SIBS로 이루어지는 매트릭스상에서 유래되는 내공기투과성을 갖는다. 또한, 도상을 형성하는 고무 성분은 고무 성분을 포함하는 인접 부재와의 가황 전 점착성을 가짐과 동시에, 가열 혼합 중에 인접 부재의 고무 성분과도 가황 반응을 하기 때문에, 인접 부재와의 가황 접착성도 갖는다. 따라서, 상기 폴리머 조성물로 이루어지는 폴리머 시트는 내공기투과성이 우수함과 동시에, 인접 부재와의 가황 전 점착성 및 가황 접착성을 가질 수 있다.
- [0221] (스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체)
- [0222] 본 실시형태에 있어서, SIBS는 실시형태 1과 동일한 것을 이용할 수 있다.
- [0223] SIBS의 함유량은 폴리머 조성물의 폴리머 성분 중, 5 질량% 이상 40 질량% 이하이다. SIBS의 함유량이 5 질량% 미만이면, 폴리머 시트의 내공기투과성이 저하될 우려가 있다. 한편, SIBS의 함유량이 40 질량%를 초과하면, 인접 부재와의 가황 접착력이 불충분할 우려가 있다. SIBS의 함유량은 내공기투과성의 확보의 관점에서 폴리머 성분 중 10 질량% 이상 30 질량% 이하가 바람직하다.
- [0224] (고무 성분)
- [0225] 이너 라이너용 폴리머 시트를 구성하는 폴리머 조성물은 고무 성분을 포함한다. 고무 성분은 폴리머 조성물에 고무 성분을 포함하는 인접 부재와의 가황 전 점착성을 부여할 수 있다. 또한 유황과 가황 반응함으로써, 폴리머 조성물에 카커스나 인슐레이션 등의 인접 부재와의 가황 접착성을 부여할 수 있다. 고무 성분은 천연 고무,

이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 그 중에서도 파괴 강도 및 접착성의 관점에서, 천연 고무를 포함하는 것이 바람직하다.

[0226] 고무 성분의 함유량은 폴리머 조성물의 폴리머 성분 중, 60 질량% 이상 95 질량% 이하이다. 고무 성분의 함유량이 60 질량% 미만이면, 폴리머 조성물의 점도가 높아져 압출 가공성이 악화되기 때문에, 폴리머 시트 제조시에, 폴리머 시트를 얇게 하지 못할 우려가 있다. 한편, 고무 성분의 함유량이 95 질량%를 초과하면, 폴리머 시트의 내공기투과성이 저하될 우려가 있다. 고무 성분의 함유량은 가황 전 점착성 및 가황 접착성의 관점에서, 폴리머 성분 중 70 질량% 이상 90 질량% 이하가 바람직하다.

[0227] (유황)

[0228] 폴리머 조성물은, 범용되고 있는 유황을 이용할 수 있지만, 불용성 유황을 이용하는 것이 바람직하다. 여기서 불용성 유황이란, 천연 유황  $S_8$ 을 가열, 급랭시키고,  $S_x$ ( $x = 10만 \sim 30만$ )가 되도록 고분자량화한 것이다. 불용성 유황을 이용함으로써, 통상, 유황을 고무 가황제로서 이용한 경우에 생기는 블루밍을 방지할 수 있다.

[0229] 유황의 함유량은, 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하이다. 유황의 함유량이 0.1 질량부 미만이면, 고무 성분의 가황 효과를 얻을 수 없다. 한편, 유황의 함유량이 5 질량부를 초과하면 폴리머 조성물의 경도가 높아지고, 이너 라이너에 이용한 경우에, 공기 타이어의 내구 성능이 저하될 우려가 있다. 유황의 함유량은, 또한 0.3 질량부 이상 3.0 질량부 이하가 바람직하다.

[0230] (폴리머 조성물의 첨가제)

[0231] 스트립을 구성하는 폴리머 조성물은 스테아르산, 산화아연, 노화 방지제, 가황 촉진제 등의 첨가제를 포함할 수 있다. 스테아르산은 고무 성분의 가황 보조제로서 기능한다. 스테아르산의 함유량은, 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 1 질량부 이상 5 질량부 이하인 것이 바람직하다. 스테아르산의 함유량이 1 질량부 미만이면, 가황 보조제로서의 효과를 얻을 수 없다. 한편, 스테아르산의 함유량이 5 질량부를 초과하면, 폴리머 조성물의 점도가 저하되고, 파괴 강도가 저하될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 스테아르산의 함유량은, 또한 1 질량부 이상 4 질량부 이하가 바람직하다.

[0232] 산화아연은 고무 성분의 가황 보조제로서 기능한다. 산화아연의 함유량은, 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상 8 질량부 이하인 것이 바람직하다. 산화아연의 함유량이 0.1 질량부 미만이면, 가황 보조제로서의 효과를 얻을 수 없다. 한편, 산화아연의 함유량이 8 질량부를 초과하면, 폴리머 조성물의 경도가 높아지고, 폴리머 시트를 이너 라이너에 이용한 경우에, 공기 타이어의 내구 성능이 저하될 우려가 있다. 산화아연의 함유량은, 또한 0.5 질량부 이상 6 질량부 이하가 바람직하다.

[0233] 노화 방지제는, 노화라고 불리는 산화 열화, 열 열화, 오존 열화, 피로 열화 등의 일련의 열화를 방지하는 기능을 갖는다. 노화 방지제는, 아민류나 페놀류로 이루어지는 1차 노화 방지제와 유황 화합물이나 포스파이트류로 이루어지는 2차 노화 방지제로 분류된다. 1차 노화 방지제는 각종 폴리머 라디칼에 수소를 공여하여 자동 산화의 연쇄 반응을 정지시키는 기능을 갖고, 2차 노화 방지제는 히드록시퍼옥시드를 안정된 알콜로 바꿈으로써 안정화 작용을 나타내는 것이다.

[0234] 노화 방지제로는, 아민류, 페놀류, 이미다졸류, 인류 또는 티오우레아류 등을 들 수 있다. 상기한 노화 방지제는 1종류를 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 그 중에서도, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민을 이용하는 것이 바람직하다.

[0235] 노화 방지제의 함유량은, 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하인 것이 바람직하다. 노화 방지제의 함유량이 0.1 질량부 미만이면, 노화 방지 효과를 얻을 수 없다. 한편, 노화 방지제의 함유량이 5 질량부를 초과하면, 폴리머 조성물에 블루밍 현상이 발생한다. 노화 방지제의 함유량은, 또한 0.3 질량부 이상 4 질량부 이하가 바람직하다.

[0236] 가황 촉진제로는, 티우람류, 티아졸류, 티오우레아류, 디티오카바민산염류, 구아니딘류 및 술펜아미드류 등을 이용할 수 있다. 상기한 가황 촉진제는 1종류를 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상을 조합해도 좋다. 그 중에서도, 디벤조티아질술피드를 이용하는 것이 바람직하다.

[0237] 가황 촉진제의 함유량은, 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하인 것이 바람직하다. 가황 촉진제의 함유량이 0.1 질량부 미만이면, 가황 촉진 효과를 얻을 수 없다. 한편, 가황 촉진제의 함유량이 5 질량부를 초과하면, 폴리머 조성물의 경도가 높아지고, 폴리머 시트를 이너 라이너에 이용한 경



우에, 공기 타이어의 내구 성능이 저하될 우려가 있다. 또한, 폴리머 조성물의 원료비가 상승한다. 가황 촉진제의 함유량은, 또한 0.3 질량부 이상 4 질량부 이하가 바람직하다.

[0238] <스트립 : 적층체>

[0239] 본 발명의 일 실시형태에 있어서 스트립은 제1 층과 제2 층의 적층체가 이용된다. 여기서 제1 층은, 상기 폴리머 시트와 실질적으로 동일한 폴리머 조성물을 이용할 수 있고, 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIBS)를 주체로 하는 폴리머 조성물이다.

[0240] (제2 층)

[0241] 적층체에 있어서 제2 층은 열가소성 엘라스토머를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어진다. 이러한 제2 층은 열가소성 엘라스토머에, 천연 고무, 이소프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무 성분을 혼합할 수도 있다. 열가소성 엘라스토머에 고무 성분을 첨가함으로써, 제1 층과의 가황 전 점착력 및 가황 점착력이 향상된다. 또한, 카커스나 인슐레이션 등의 인접 부재와의 가황 전 점착력 및 가황 점착력도 향상된다.

[0242] 열가소성 엘라스토머로는, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체, 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체, 스티렌-이소프렌·부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체, 스티렌-에틸렌·부텐-스티렌 트리블록 공중합체, 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 트리블록 공중합체, 스티렌-에틸렌·에틸렌·프로필렌-스티렌 트리블록 공중합체, 스티렌-부타디엔·부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 이용할 수 있다. 또, 이들 열가소성 엘라스토머는 에폭시기를 갖는 에폭시 변성 열가소성 엘라스토머여도 좋다.

[0243] 특히, 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체(SIS), 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체(SIB) 또는 에폭시화스티렌-부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체를 이용하는 것이 바람직하다.

[0244] 본 실시형태에 있어서, SIS는 실시형태 1과 동일한 것을 이용할 수 있다.

[0245] 본 실시형태에 있어서, SIB는 실시형태 1과 동일한 것을 이용할 수 있다.

[0246] 에폭시화스티렌-부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체(이하, 에폭시화 SBS라고도 함)는, 하드 세그먼트가 폴리스티렌 블록, 소프트 세그먼트가 부타디엔 블록이고, 부타디엔 블록에 포함되는 불포화 이중 결합 부분을 에폭시화한 열가소성 엘라스토머이다. 에폭시화 SBS는 소프트 세그먼트를 갖기 때문에, 에폭시화 SBS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물은 고무 성분과 가황 접착하기 쉽다. 따라서, 에폭시화 SBS를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물을 이너 라이너용 폴리머 적층체에 이용한 경우, 상기 폴리머 적층체는, 예를 들면 카커스나 인슐레이션을 형성하는 인접 고무와의 접착성이 우수하기 때문에, 에어 인을 방지할 수 있고, 내구성이 우수한 공기 타이어를 얻을 수 있다.

[0247] 에폭시화 SBS의 분자량은, 고무 탄성 및 성형성의 관점에서, GPC 법에 의한 중량 평균 분자량이 1만 이상 40만 이하인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 1만 미만이면 보강 효과가 저하될 우려가 있고, 40만을 초과하면 열가소성 엘라스토머 조성물의 점도가 상승할 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0248] 에폭시화 SBS 중의 스티렌 단위의 함유량은, 점착성, 접착성 및 고무 탄성의 관점에서 10 질량% 이상 30 질량% 이하인 것이 바람직하다. 에폭시화 SBS는, 부타디엔 단위와 스티렌 단위의 몰비(부타디엔 단위/스티렌 단위)가, 90/10~70/30인 것이 바람직하다. 에폭시화 SBS에서, 각 블록의 중합도는, 고무 탄성과 취급의 관점에서 부타디엔 블록에서는 500~5,000 정도, 또한 스티렌 블록에서는 500~1,500 정도인 것이 바람직하다.

[0249] 상기 제2 층에 있어서, 고무 성분을 포함하는 경우, 이러한 고무 성분은, 열가소성 엘라스토머 및 고무 성분의 합계에 대하여, 고무 성분이 20 질량% 이상 90 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 질량% 이상 80 질량% 이하이다. 20 질량% 미만이면, 제2 층이 카커스층과 가황 접착하기 어려워질 우려가 있고, 90 질량%를 초과하면, 제2 층과 카커스층이 지나치게 가황 접착할 우려가 있다.

[0250] 유황의 함유량은, 열가소성 엘라스토머 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하이다. 유황의 함유량이 0.1 질량부 미만이면, 가교 반응을 하지 않을 우려가 있다. 한편, 유황의 함유량이 5 질량부를 초과하면, 열가소성 엘라스토머 조성물의 가교 밀도가 올라가 점도가 상승할 우려가 있다. 유황의 함유량은, 또한 0.3 질량부 이상 3 질량부 이하가 바람직하다.

[0251] (열가소성 엘라스토머 조성물의 첨가제)

- [0252] 열가소성 엘라스토머 조성물은 스테아르산, 산화아연, 노화 방지제, 가황 촉진제 등의 첨가제를 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 제1 층과 동일한 배합을 채용할 수 있다.
- [0253] <스트립의 제조 장치>
- [0254] 본 실시형태에 있어서, 스트립은 실시형태 1과 동일한 스트립의 제조 장치(11)를 이용하여 제조할 수 있다.
- [0255] <스트립의 제조방법>
- [0256] (폴리머 시트 또는 적층체의 제작)
- [0257] 본 발명의 이너 라이너용 스트립은 이하의 방법으로 제조할 수 있다. 2축 압출기에 각 배합제를 투입하여 약 150~280℃, 50~300 rpm의 조건하에서 혼련하고, SIBS, 고무 성분, 유황 및 필요에 따라 각종 첨가제가 동적 가교된 폴리머 조성물의 펠릿을 얻는다. 얻어진 펠릿을 T 다이 압출기에 투입하여 폴리머 조성물로 이루어지는 시트형의 폴리머 시트(또는 제1 층), 및 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 시트형의 제2 층을 얻는다.
- [0258] 2축 압출기 중에서는, 열가소성 엘라스토머인 SIBS가 매트릭스상이 되고, 고무 성분이 도상이 되어 분산된다. 또한, 2축 압출기 중에서, 고무 성분과 첨가제 성분이 반응하고, 도상인 고무 성분이 가교 반응한다. 고무 성분이 2축 압출기 중에서 동적으로 가교되는 이른 바 동적 가교가 형성된다. 2축 압출기 중에서 고무 성분이 가교하더라도, 계의 매트릭스상은 열가소성 엘라스토머 성분으로 이루어지기 때문에, 계 전체의 전단 점도가 낮아, 압출 가공이 가능해진다.
- [0259] 2축 압출기에서 얻어진 동적 가교된 폴리머 조성물의 펠릿은, 고무 성분은 가교되어 있지만, 매트릭스상의 열가소성 엘라스토머 성분은 가소성을 유지하고 있어, 폴리머 조성물 전체의 가소성을 만들어내는 역할을 수행하고 있다. 그 때문에 상기 폴리머 조성물은, T 다이 압출에 있어서도 가소성을 나타내기 때문에, 시트형으로 성형하는 것이 가능해진다.
- [0260] 또한 동적 가교된 폴리머 조성물의 펠릿은 고무 성분이 가교되어 있기 때문에, 상기 펠릿을 이용하여 제조된 폴리머 시트를 이너 라이너에 적용하여 공기 타이어를 제조할 때에 공기 타이어를 가열하더라도, 카커스층에 대한 이너 라이너의 폴리머 조성물의 침입을 방지할 수 있다.
- [0261] 스트립을 적층체로 구성하는 경우에는, 제1 층과 제2 층을 접합한다. 여기서 제1 층에는 폴리머 시트를 이용할 수 있다. 또한, 폴리머 조성물 및 열가소성 엘라스토머 조성물의 각각의 펠릿을 라미네이트 압출이나 공압출 등의 적층 압출을 하고 적층체를 형성하여 리본형의 시트를 얻을 수도 있다. 그러한 후에 시트의 폭방향 양단에 소정 형상의 귀부가 형성된 스트립을 제조한다.
- [0262] <이너 라이너의 성형>
- [0263] 본 실시형태에 있어서, 이너 라이너는 실시형태 1과 동일한 방법으로 성형할 수 있다.
- [0264] <공기 타이어의 제조방법>
- [0265] 본 실시형태에 있어서, 공기 타이어는 실시형태 1과 동일한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0266] <이너 라이너의 배치 상태>
- [0267] 본 발명의 가황 타이어에 있어서, 적층체에 의해 형성되는 이너 라이너의 배치 상태를 도 6에 도시한다. 도 6의 (a)에 있어서, 적층체(PL)는, 폴리머 조성물을 포함하는 제1 층으로 이루어지는 PL1 및 열가소성 엘라스토머 조성물을 포함하는 제2 층으로 이루어지는 PL2로 구성된다. 상기 적층체(PL)를 공기 타이어의 이너 라이너에 적용하는 경우, 제2 층 PL2가 카커스 플라이(C)에 접하도록 타이어 반경 방향 외측을 향해 설치하면, 타이어의 가황 공정에서, 제2 층 PL2와 카커스 플라이(C)의 접착 강도를 높일 수 있다. 따라서 얻어진 공기 타이어는, 이너 라이너와 카커스 플라이(C)의 고무층이 양호하게 접착하고 있기 때문에, 우수한 내공기투과성 및 내구성을 갖는다.
- [0268] [실시형태 4]
- [0269] 본 발명의 일실시형태에 있어서, 이너 라이너 형성용의 스트립은, 원통 드럼 상에서 나선형으로 권취시킴으로써 최종 단면 형상에 가까운 형상의 타이어용 이너 라이너를 형성하기 위한 열가소성 엘라스토머 조성물의 스트립으로서, 상기 스트립은, 타이어 내측에 배치되는 제1 층과, 카커스에 인접하여 배치되는 제2 층으로 구성되어 있고, 상기 제1 층 및 제2 층의, 적어도 어느 한 층은 이소부틸렌을 주체로 하는 중합체 블록(A)과 방향족 비닐

계 화합물을 주체로 하는 중합체 블록(B)로 이루어지는 이소부틸렌계 블록 공중합체로서, 적어도 하나의 블록에  $\beta$ -피넨을 공중합한 이소부틸렌계 변성 공중합체를 포함하는 엘라스토머 조성물이고, 상기 스트립은 스트립 본체와 그 양측에 배치되는 귀부를 갖고, 상기 스트립 본체의 두께(T1)는 0.05 mm~1.0 mm이고, 상기 귀부의 두께(T2)는 상기 스트립 본체의 두께(T1)보다 얇고, 귀부의 폭(W2)은 0.5 mm~5.0 mm이다. 이하, 상기 스트립, 상기 스트립의 제조방법, 상기 스트립을 이용한 공기 타이어, 및 상기 공기 타이어의 제조방법에 관해 설명한다.

[0270] <타이어의 구조>

[0271] 본 실시형태에 있어서, 공기 타이어는 실시형태 1과 동일한 구조를 가질 수 있다.

[0272] <스트립>

[0273] 본 실시형태에 있어서, 스트립은 실시형태 1과 동일한 형상을 가질 수 있다.

[0274] <폴리머 적층체>

[0275] 본 발명에 있어서 이너 라이너는, 타이어 내측에 배치되는 제1 층과, 상기 카커스 플라이의 고무층과 접하도록 배치되는 제2 층으로 구성되어 있다. 그리고 제1 층 및 제2 층의 엘라스토머 조성물의 적어도 어느 하나는, 이소부틸렌계 변성 공중합체를 포함한다.

[0276] <제1 층>

[0277] 본 발명에 있어서, 이너 라이너의 제1 층에 이용되는 엘라스토머 조성물의 엘라스토머 성분은, 이소부틸렌계 변성 공중합체 단독 또는, 다른 엘라스토머 성분과의 혼합물로 구성된다.

[0278] 이소부틸렌계 변성 공중합체는, 엘라스토머 성분 전체의 10~100 질량%, 바람직하게는 30~100 질량%의 범위이다. 이소부틸렌계 변성 공중합체가 10 질량% 미만인 경우에는, 제2 층과의 가황 접착력이 저하될 가능성이 있다.

[0279] (이소부틸렌계 변성 공중합체)

[0280] 본 발명에 있어서, 이소부틸렌계 변성 공중합체란, 이소부틸렌을 주체로 하는 중합체 블록(A)와 방향족 비닐계 화합물을 주체로 하는 중합체 블록(B)로 이루어지는 이소부틸렌계 변성 공중합체로서, 적어도 하나의 블록이  $\beta$ -피넨을 포함하는 랜덤 공중합체이다.

[0281] 이소부틸렌을 주성분으로 하는 중합체 블록(A)는, 소프트 세그먼트가 이소부틸렌에서 유래되는 유닛이 80 중량% 이상으로 구성되는 중합체 블록이다. 이러한 중합체 블록은, 단량체 성분으로서, 지방족 올레핀류, 디엔류, 비닐에테르류, 실란류, 비닐카르바졸, 아세나프틸렌 등을 이용하여 제조할 수 있다.

[0282] 한편, 방향족 비닐계 화합물을 주체로 하는 중합체 블록(B)는, 하드 세그먼트가 방향족 비닐계 화합물에서 유래되는 유닛이 80 중량% 이상으로 구성되는 중합체 블록이다.

[0283] 방향족 비닐계 화합물로는, 스티렌, 메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\beta$ -메틸스티렌, 2,6-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸-o-메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸-m-메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸-p-메틸스티렌,  $\beta$ -메틸-o-메틸스티렌,  $\beta$ -메틸-m-메틸스티렌,  $\beta$ -메틸-p-메틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸-2,6-디메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸-2,4-디메틸스티렌,  $\beta$ -메틸-2,6-디메틸스티렌,  $\beta$ -메틸-2,4-디메틸스티렌, 클로로스티렌, 2,6-디클로로스티렌, 2,4-디클로로스티렌,  $\alpha$ -클로로-o-클로로스티렌,  $\alpha$ -클로로-m-클로로스티렌,  $\alpha$ -클로로-p-클로로스티렌,  $\beta$ -클로로-o-클로로스티렌,  $\beta$ -클로로-m-클로로스티렌,  $\beta$ -클로로-p-클로로스티렌, 2,4,6-트리클로로스티렌,  $\alpha$ -클로로-2,6-디클로로스티렌,  $\alpha$ -클로로-2,4-디클로로스티렌,  $\beta$ -클로로-2,6-디클로로스티렌,  $\beta$ -클로로-2,4-디클로로스티렌, t-부틸스티렌, 메톡시스티렌, 클로로메틸스티렌, 브로모메틸스티렌 등이 예시된다. 특히 비용의 관점에서, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌이 바람직하다.

[0284] 본 발명의 이소부틸렌계 변성 공중합체는 중합체 블록(A), (B) 중 적어도 하나의 블록이  $\beta$ -피넨과 랜덤 공중합하고 있다. 저온 특성의 관점에서는 방향족 비닐계 화합물을 주체로 하는 중합체 블록(B)에 공중합하고 있는 것이 바람직하다.

[0285] 한편, 접착성의 관점에서는 이소부틸렌을 주체로 하는 중합체 블록(A)에 공중합하고 있는 것이 바람직하다. 이 경우,  $\beta$ -피넨의 함유량은 이소부틸렌계 변성 공중합체의 0.5~25 중량%가 바람직하고, 2~25 중량%가 더욱 바람직하다.  $\beta$ -피넨의 함유량이 0.5 중량% 미만인 경우에는 접착성이 충분하지 않고, 25 중량%를 초과하면 무르게 되어, 고무 탄성이 저하되는 경향이 있다.

- [0286] 본 발명의 이소부틸렌계 변성 공중합체의 구조에는 특별히 제한은 없고, 직쇄형, 분기형, 스타형의 분자쇄 구조를 갖는 블록 공중합체, 트리블록 공중합체, 멀티블록 공중합체 등의 어느 것이나 선택 가능하다. 물성 밸런스 및 성형 가공성의 면에서, 중합체 블록(A), (B)가 디블록 공중합체((A)-(B)), 트리블록 공중합체((B)-(A)-(B))의 구조를 채용할 수 있다. 이들은 원하는 물성·성형 가공성을 얻기 위해, 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0287] 또한 이소부틸렌계 변성 공중합체의 분자량은, 유동성, 성형 가공성, 고무 탄성 등의 면에서, GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량으로 30,000~300,000인 것이 바람직하고, 30,000~150,000인 것이 특히 바람직하다. 중량 평균 분자량이 30,000보다 낮은 경우에는 기계적인 물성이 충분히 발현되지 않는 경향이 있고, 한편 300,000을 초과하는 경우에는 유동성, 가공성이 악화되는 경향이 있다. 나아가서는 가공 안정성의 관점에서 이소부틸렌계 변성 공중합체의 분자량 분포의 값(중량 평균 분자량/수 평균 분자량)이 1.3 이하인 것이 바람직하다.
- [0288] <이소부틸렌계 변성 공중합체의 제조방법>
- [0289] 이소부틸렌계 변성 공중합체의 제조방법은, 예컨대, 일본 특허 공개 제2010-195969호 공보에 개시되어 있다. 예컨대, 다음 화학식 1로 나타내는 중합 개시제의 존재하에, 상기 단량체 성분을 중합시켜 제조할 수 있다.
- [0290]  $(CR^1R^2X)nR^3$  [화학식 1]
- [0291] (식 중 X는 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알콕시기 또는 아실옥시기로부터 선택되는 치환기,  $R^1$ ,  $R^2$ 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 1가 탄화수소기이고  $R^1$ ,  $R^2$ 는 동일해도 좋고 상이해도 좋고,  $R^3$ 은 1가 혹은 다가 방향족 탄화수소기 또는 1가 혹은 다가 지방족 탄화수소기이고, n은 1~6의 자연수를 나타낸다.)
- [0292] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 개시제가 되는 것으로 루이스산 등의 존재하에 탄소 양이온을 생성하고, 양이온 중합의 개시점이 된다. 상기 화학식 1의 화합물의 예로서, 비스(1-클로르-1-메틸에틸)벤젠 [ $C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2$ ], 트리스(1-클로르-1-메틸에틸)벤젠 [ $(ClC(CH_3)_2)_3C_6H_3$ ]이 있다.
- [0293] 이소부틸렌계 변성 공중합체를 제조할 때에는, 또한 루이스산 촉매를 공존시킬 수도 있다. 루이스산으로는, 양이온 중합에 사용할 수 있는 것으로, 예컨대  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $BCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $BF_3 \cdot OEt_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $AlCl_3$  등의 금속 할로겐화물;  $Et_2AlCl$ ,  $EtAlCl_2$  등의 유기 금속 할로겐화물을 사용할 수 있다. 상기 루이스산은, 화학식(1)로 표시되는 화합물에 대하여 0.1~100 몰 당량 사용할 수 있다.
- [0294] 또한, 이소부틸렌계 변성 공중합체의 제조시에는, 전자 공여체 성분을 공존시킬 수도 있다. 이 전자 공여체 성분은, 예컨대, 피리딘류, 아민류, 아미드류 또는 설폰시드류가 있다.
- [0295] 이소부틸렌계 변성 공중합체의 중합은 유기 용매 중에서 행할 수 있고, 여기서 유기 용매는 양이온 중합을 저해하지 않는 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 염화메틸, 디클로로메탄, 클로로포름, 염화에틸, 디클로로에탄 등의 할로젠화탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 알킬벤젠류, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 직쇄식 지방족 탄화수소류, 2-메틸프로판, 2-메틸부탄 등의 분기식 지방족 탄화수소류, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등의 고리식 지방족 탄화수소류 등을 사용할 수 있다.
- [0296] 상기 유기 용매의 양은, 생성하는 공중합체 용액의 점도 조정 및 방열성의 관점에서, 공중합체의 농도가 5~40 질량%가 되도록 조정된다. 또 공중합 반응은,  $-20^\circ C \sim -70^\circ C$ 의 범위가 바람직하다.
- [0297] (엘라스토머 성분과의 혼합)
- [0298] 상기 엘라스토머 성분으로서, 열가소성 엘라스토머, 특히 스티렌계 열가소성 엘라스토머가 적합하게 이용된다. 여기서 스티렌계 열가소성 엘라스토머는, 하드 세그먼트로서 스티렌 블록을 포함하는 공중합체를 말한다. 예컨대, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-이소부틸렌 블록 공중합체(SIB), 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SIBS), 스티렌-에틸렌·부텐-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEPS), 스티렌-에틸렌·에틸렌·프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEEPS), 스티렌-부타디엔·부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SBBS)가 있다.
- [0299] 또한, 스티렌계 열가소성 엘라스토머는, 그 분자 구조에 있어서, 에폭시기를 가져도 좋고, 예컨대, 다이셀 화학공업(주)사 제조, 에포프렌드 A1020(중량 평균 분자량이 10만, 에폭시 당량이 500)의 에폭시 변성 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체(에폭시화 SBS)를 사용할 수 있다. 또 스티렌계 열가소성 엘라스토머 중, 스티렌-이소부틸



렌-스티렌 블록 공중합체가 적합하게 사용된다.

- [0300] 제1 층의 엘라스토머 성분으로서 고무 성분을 혼합할 수 있다. 고무 성분의 혼합에 의해, 인접하는 카커스 플라이와의 미가황 상태에서의 점착성을 부여하고, 가황에 의해 카커스 플라이나 인슐레이션과의 가황 점착성을 높일 수 있다.
- [0301] 고무 성분은 천연 고무, 이소프렌 고무, 클로로프렌 고무 및 부틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 고무 성분의 배합량은, 열가소성 폴리머 성분 100 질량부에 대하여, 5~20 질량%의 범위가 바람직하다.
- [0302] 제1 층의 두께는, 0.05~0.6 mm이다. 제1 층의 두께가 0.05 mm 미만이면, 폴리머 적층체를 이너 라이너에 적용한 생타이어의 가황시에, 제1 층이 프레스 압력에 의해 파괴되어, 얻어진 타이어에 있어서 에어 리크 현상이 생길 우려가 있다. 한편, 제1 층의 두께가 0.6 mm를 초과하면, 타이어 중량이 증가하여 저연비 성능이 저하된다.
- [0303] <제2 층>
- [0304] 본 발명에 있어서, 이너 라이너의 제2 층에 이용되는 엘라스토머 조성물의 엘라스토머 성분은, 이소부틸렌계 변성 공중합체와 다른 엘라스토머 성분의 혼합물로 구성된다.
- [0305] 이소부틸렌계 변성 공중합체는, 엘라스토머 성분 전체의 5~80 질량%, 바람직하게는 10~60 질량%의 범위이다. 이소부틸렌계 변성 공중합체가 5 질량% 미만인 경우에는, 제1 층과의 가황 점착력이 저하될 가능성이 있고, 80 질량%를 초과하면, 카커스 플라이와의 가황 접착이 저하될 가능성이 있다.
- [0306] 제2 층에 이용되는 엘라스토머 조성물의 엘라스토머 성분으로서, 열가소성 엘라스토머, 특히 스티렌계 열가소성 엘라스토머가 적합하게 이용된다. 스티렌계 열가소성 엘라스토머로서, 예컨대 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-이소부틸렌 블록 공중합체(SIB), 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SIBS), 스티렌-에틸렌·부텐-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEPS), 스티렌-에틸렌·에틸렌·프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEEPS), 스티렌-부타디엔·부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SBBS)가 있다.
- [0307] 특히, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS) 및 스티렌-이소부틸렌 블록 공중합체(SIB)의 적어도 어느 하나를 포함하는 열가소성 엘라스토머 조성물이 바람직하다.
- [0308] 제2 층에 이용되는 상기 스티렌계 열가소성 엘라스토머 중, 특히 SIS 및 SIB가 적합하다.
- [0309] 본 실시형태에 있어서, SIS 및 SIB는 실시형태 1과 동일한 것을 이용할 수 있다.
- [0310] 제2 층의 두께는, 0.01 mm~0.3 mm가 바람직하다. 여기서 제2 층의 두께란, 예컨대, 제2 층이 SIS 층, SIB 등의 1층만으로 이루어지는 경우에는, 그 두께를 말한다. 한편, 제2 층이 예컨대, SIS 층 및 SIB 층 등을 포함하는 경우에는, 이들의 합계 두께를 의미한다.
- [0311] <점착 부여제>
- [0312] 본 발명에 있어서, 상기 제1 층 및 제2 층의 적어도 어느 한 층은, 엘라스토머 성분 100 질량부에 대하여, 점착 부여제를 0.1~100 질량부 배합할 수 있다. 여기서 점착 부여제란, 엘라스토머 조성물의 점착성을 증진하기 위한 배합제를 말하고, 예컨대 다음 점착 부여제가 예시된다.
- [0313] 전형적으로는, C9 석유 수지, C5 석유 수지가 있다. 여기서 C9 석유 수지는, 나프타를 열분해하여, 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔 등의 유용한 화합물을 얻고 있지만, 이들을 제거한 나머지의 C5~C9 유분(留分)(주로 C9 유분)을 혼합 상태인 채로 중합하여 얻어진 방향족 석유 수지이다. 예컨대, 상품명으로서, 아르콘 P70, P90, P100, P125, P140, M90, M100, M115, M135(모두 아라카와 화학 공업(주)사 제조, 연화점 70~145℃), 또한 아이마브 S100, S110, P100, P125, P140(모두 이데미츠 석유 화학(주) 제조, 방향족 공중합체 수소 첨가 석유 수지, 연화점 100~140℃, 중량 평균 분자량 700~900, 브롬가 2.0~6.0 g/100 g), 또한, 페트콜 XL(도소(주) 제조)이 있다.
- [0314] 제2 층은, 타이어 내측의 제1 층과 카커스 플라이 사이에 배치되어, 이들 양자의 점착성이 요구된다. 그래서 상기 점착 부여제는, 제2 층의 열가소성 엘라스토머 100 질량부에 대하여, 0.1~100 질량부, 바람직하게는 1~50 질량부의 범위에서 배합된다.
- [0315] <스트립의 제조방법>

- [0316] 본 실시형태에 있어서, 스트립은 실시형태 1과 동일한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0317] <이너 라이너의 성형>
- [0318] 본 실시형태에 있어서, 이너 라이너는 실시형태 1과 동일한 방법으로 성형할 수 있다.
- [0319] <공기 타이어의 제조방법>
- [0320] 본 실시형태에 있어서, 공기 타이어의 제조방법은 실시형태 1과 동일한 방법을 이용할 수 있다.
- [0321] <이너 라이너의 배치 상태>
- [0322] 본 발명의 가황 타이어에 있어서, 적층체로 형성되는 이너 라이너의 배치 상태를 도 6에 도시한다. 도 6의 (a)에 있어서, 적층체(PL)는, 제1 층 PL1 및 제2 층 PL2로 구성된다. 상기 적층체(PL)를 공기 타이어의 이너 라이너에 적용하는 경우, 제2 층 PL2가 카커스 플라이(C)에 접하도록 타이어 반경 방향 외측을 향해 설치하면, 타이어의 가황 공정에서, 제2 층 PL2와 카커스 플라이(C)의 접착 강도를 높일 수 있다. 따라서 얻어진 공기 타이어는, 이너 라이너와 카커스 플라이(C)의 고무층이 양호하게 접착하고 있기 때문에, 우수한 내공기투과성 및 내구성 갖는다.
- [0323] **실시예 1**
- [0324] <스트립의 재료>
- [0325] 본 발명의 스트립의 제조에 이용한 열가소성 엘라스토머(SIB 및 SIBS)는 이하와 같다.
- [0326] [SIBS]
- [0327] 가네카(주)사 제조의 시브스타 SIBSTAR 102T(쇼어 A 경도 25, 스티렌 성분 함유량 25 질량%, 중량 평균 분자량 : 100,000)를 이용했다.
- [0328] [SIBS와 유기화 처리 점토 광물의 혼합물]
- [0329] 표 1 및 표 2에 나타내는 배합 처방에 따라, 상기 SIBS(시브스타 SIBSTAR 102T)와, 유기화 처리 점토 광물 또는 무기 점토 광물을 2축 압출기(스크루 직경 :  $\phi 50$  mm, L/D : 30, 실린더 온도 : 220℃)로 펠릿화했다.
- [0330] 여기서 유기화 처리 점토 광물은, 레옥스사(Pheoxs사) 제조의 벤톤(BENTONE34)를 이용했다. 여기서 층형 점토 광물은 헥타라이트 점토 광물, 유기 화합물은 디메틸디스테아릴암모늄염, 유기 화합물의 양이온 교환량은 100 meq/100 g이다. 또 무기 점토 광물은, 쿠리미네 공업(주)의 쿠니피아 F를 이용했다.
- [0331] [SIS]
- [0332] 크레이톤 폴리머사 제조의 D1161JP(스티렌 성분 함유량 15 질량%, 중량 평균 분자량 : 150,000)를 이용하여, 2축 압출기(스크루 직경 :  $\phi 50$  mm, L/D : 30, 실린더 온도 : 220℃)로 펠릿화했다.
- [0333] <이너 라이너의 제조방법>
- [0334] 상기 SIBS 및 SIS는, 시판되는 펠릿을 이하의 배합 처방으로 다른 첨가제와 혼합했다. 이것을 도 2 및 도 3에 도시한 압출기(스크루 직경 :  $\phi 80$  mm, L/D : 50, 다이 갭폭 : 40 mm, 실린더 온도 : 220℃)를 이용하여, 스크루 회전수 80 RPM, 압출 속도는 약 9 m/분으로, 리본형의 시트(두께 : 0.3 mm)를 압출했다.
- [0335] 이것을, 형 롤(14A, 14B)에 통과시켜, 양단에 소정 형상의 귀부를 형성한 스트립(12A)을 제조했다. 또, 상기 리본형의 시트(12)는, 상기 압출기를 이용하여, 제1 층과 제2 층의 열가소성 엘라스토머를 공압출함으로써 적층체로 하고 있다. 그 후, 프리 롤러(19)를 통해, 상기 스트립을 상기 형 롤러로부터 박리하여, 도 4에 도시한 단면 구조의 스트립(12A)을 얻었다. 여기서, 스트립(10)의 폭(W0), 두께(T1), 귀부(10B)의 폭(W2), 귀부 두께(T2)는, 표 1, 표 2에 나타내는 바와 같다.
- [0336] <스트립(제1 층, 제2 층)의 기본 배합>
- |                        |         |
|------------------------|---------|
| [0337] 열가소성 엘라스토머(주 1) | 100 질량부 |
| [0338] 유기화 처리 점토 광물    | 변량      |
| [0339] 스테아르산(주 2)      | 3 질량부   |

- [0340] 산화아연(주 3) 5 질량부
- [0341] 노화 방지제(주 4) 1 질량부
- [0342] 가황 촉진제(주 5) 1 질량부
- [0343] 유황(주 6) 0.5 질량부
- [0344] (주 1) 열가소성 엘라스토머는, 상기 SIBS 및 SIS를 이용했다.
- [0345] (주 2) 스테아르산 : 카오(주)사 제조의 「스테아르산 루나크 S30」.
- [0346] (주 3) 산화아연 : 미즈이 금속 광업(주)사 제조의 「아연화 1호」.
- [0347] (주 4) 노화 방지제 : 오우치 신흥 화학(주)사 제조의 「노크락 6C」(N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민).
- [0348] (주 5) 가황 촉진제 : 오우치 신흥 화학(주)사 제조의 「노크세라 DM」(디-2-벤조티아졸릴디설퍼드).
- [0349] (주 6) 유황 : 츠루미 화학 공업(주)사 제조의 「분말 유황」.
- [0350] <타이어의 제조>
- [0351] 상기 스트립을, 도 5에 도시한 바와 같이 드럼 상에서 스트립을 권취하고, 인접하는 스트립이, 서로 중복되도록 광폭의 시트형으로 성형하여 이너 라이너용의 시트를 제조했다. 여기서, 스트립의 중복 폭은, 3 mm 이상이고 38 mm 이하이다.
- [0352] 표 1, 표 2의 사양에 기초하는 스트립을 드럼 상에서 이너 라이너에 성형한 것을 이용하여 타이어 사이즈 195/65R15의 공기 타이어를 시험 제작했다. 또 가황은, 170℃에서 20분간 프레스를 행하고, 가황 금형으로부터 떼어내지 않고 100℃에서 3분간 냉각시킨 후, 가황 금형으로부터 취출했다.
- [0353] 또, 실시예는 스트립에 귀부를 형성한 것이고, 비교예는 스트립에 귀부를 갖지 않는 것, 혹은 제1 층에 유기화 처리 점토 광물을 배합하지 않는 것이다.

卣 1

시험항목	제1 종		합시예 1-1	합시예 1-2	합시예 1-3	합시예 1-4	합시예 1-5	합시예 1-6	합시예 1-7	합시예 1-8	합시예 1-9	합시예 1-10
	SIBS											
	유기화 처리·점토 광물											
	무기 점토 광물											
	두께[mm]											
제2 종	SIS	두께[mm]	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	
		두께[mm]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
		두께[mm]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
스트립	열상		도 4(a)	도 4(b)	도 4(c)	도 4(d)	도 4(a)	도 4(b)	도 4(c)	도 4(d)	도 4(a)	도 4(a)
	폭 (W0)	[mm]	40	10	40	20	40	10	40	20	40	40
	두께 (T1)	[mm]	0.6	0.05	1.0	0.3	0.6	0.05	1	0.3	0.6	0.6
	커부 폭 (W2)	[mm]	5	0.5	5	3	5	0.5	5	3	5	5
	커부 두께 (T2)	[mm]	0.3	0.02	0.5	0.02	0.3	0.02	0.5	0.02	0.3	0.3
	에어인 유무		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	굴곡 전열 성상 지수		128	125	123	120	138	137	135	133	122	136
평가	구름 지열 지수		138	133	130	130	133	128	125	125	126	118
	정적 공기압 저항률 (%)		1.7	1.9	1.9	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8	2.1	1.4
	유니포미티(지수)		121	120	120	121	125	124	125	124	118	117



표 2

시험항목	제1종		제2종		제3종		제4종		제5종		제6종		제7종		제8종		제9종	
	비교예 1-1		비교예 1-2		비교예 1-3		비교예 1-4		비교예 1-5		비교예 1-6		비교예 1-7		비교예 1-8		비교예 1-9	
	SBS		유기화 처리 점토 광물		무기 점토 광물		유기화 처리 점토 광물		무기 점토 광물		유기화 처리 점토 광물		무기 점토 광물		유기화 처리 점토 광물		무기 점토 광물	
	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]	두께 [mm]
형상	20	40	10	40	10	40	10	40	10	40	10	40	10	40	10	40	10	40
폭 (W0)	20	40	10	40	10	40	10	40	10	40	10	40	10	40	10	40	10	40
두께 (T1)	0.3	0.6	0.05	0.6	0.05	0.6	0.05	0.6	0.05	0.6	0.05	0.6	0.05	0.6	0.05	0.6	0.05	0.6
두께 (T2)	-	5	0.5	5	0.5	5	0.5	5	0.5	5	0.5	5	0.5	5	0.5	5	0.5	5
에어인 유무	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
굴곡 균열 성장 지수	100	113	110	120	121	103	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
구름 저항 지수	100	134	136	111	110	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
정적 공기압 저항률 (%)	2.0	2.7	2.7	2.3	2.3	2.4	2.5	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
유니포미티(지수)	100	100	98	98	95	95	95	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92

[0355]

[0356] <타이어의 성능 평가 방법>

[0357] 표 1의 실시예 및 비교예의 공기 타이어의 성능 평가는, 이하의 방법으로 실시했다.

[0358] <에어 인 성능>

[0359] 가황 후의 타이어 내측을 외관으로 검사하고, 그 평가를 이하와 같이 했다.

[0360] A : 외관상, 타이어 1개당, 직경 5 mm 이하의 에어 인의 수가 0개, 또한 직경 5 mm를 초과하는 에어 인의 수가 0개인 경우.

[0361] B : 외관상, 타이어 1개당, 직경 5 mm 이하의 에어 인의 수가 1~3개, 또한 직경 5 mm를 초과하는 에어 인의 수가 0개인 경우.

[0362] C : 외관상, 타이어 1개당, 직경 5 mm 이하의 에어 인의 수가 4개 이상, 또한 직경 5 mm를 초과하는 에어 인의 수가 1개 이상인 경우.

[0363] <굴곡 균열 성장 시험>

[0364] 굴곡 균열 성장 시험은, 이너 라이너가 균열되거나 박리되거나 하는지의 여부로 평가했다. 시험 제작 타이어를 JIS 규격 립 15×6JJ에 조립하고, 타이어 내압은 150 KPa로 통상보다 저내압으로 설정하고, 하중은 600 kg, 속도 100 km/h, 주행 거리 20,000 km로 타이어의 내부를 관찰하고, 균열, 박리의 수를 측정했다. 비교예 1-1을 기

준으로 하여 각 실시예, 비교예의 균열 성장성을, 이하의 식에 기초하여 지수로 표시했다. 숫자가 클수록 굴곡 균열 성장이 작은 것을 나타낸다.

[0365] 굴곡 균열 성장 지수=(비교예 1-1의 균열의 수)/(각 실시예의 균열의 수)×100

[0366] <구름 저항 지수>

[0367] (주)고베 제강소 제조의 구름 저항 시험기를 이용하여, 시험 제작 타이어를 JIS 규격 림 15×6JJ에 조립하고, 하중 3.4 kN, 공기압 230 kPa, 속도 80 km/h의 조건으로, 실온(30℃)에서 주행시켜 구름 저항을 측정했다. 그리고, 하기의 계산식에 기초하여 비교예 1-1을 기준 100으로 하여, 실시예의 구름 저항 변화율(%)을 지수로 표시했다. 구름 저항 변화율이 클수록, 구름 저항이 저감된 것을 나타낸다.

[0368] 구름 저항 지수=(비교예 1-1의 구름 저항/실시예의 구름 저항)×100

[0369] <정적 공기압 저하율 시험>

[0370] 시험 제작 타이어를 JIS 규격 림 15×6JJ에 조립하고, 초기 공기압 300 kPa을 봉입하고, 90일간 실온에서 방치하여 공기압의 저하율을 1개월로 계산했다. 수치가 작을수록 공기압이 잘 감소하지 않아 바람직하다.

[0371] <타이어 유니포미티의 평가>

[0372] 타이어 유니포미티 시험기를 이용하고, JASO C607:2000의 「자동차용 타이어의 유니포미티 시험 방법」에 준거하여, 레이디얼 포스 바리에이션(RFV)을 측정하고, 비교예 1-1을 100으로 하여 상대치를 지수로 평가하고 있다. 수치가 클수록, 유니포미티가 양호한 것을 나타낸다. 측정 조건은, 림(8.0×17), 타이어 회전 속도(60 rpm), 공기압(200 kPa), 세로 하중(4000 kN)으로 했다.

[0373] <타이어의 평가 결과>

[0374] 표 1에 있어서, 실시예 1-1~1-4는, 제1 층의 유기화 처리 점토 광물은 0.5 질량부인 사례, 실시예 1-5~1-8은 제1 층의 유기화 처리 점토 광물은 25 질량부인 사례, 실시예 1-9는 제1 층의 유기화 처리 점토 광물은 0.1 질량부인 사례, 실시예 1-10은 제1 층의 유기화 처리 점토 광물은 50 질량부인 사례이다. 또한 상기 실시예 1-1~1-10은 스트립의 단면 형상을 변경하고 있다.

[0375] 표 2에 있어서, 비교예 1-1은 스트립에 귀부를 형성하지 않은 예, 비교예 1-2~1-5는 귀부를 형성하고 있지만, 제1 층에 무기 점토 광물을 혼합한 사례, 비교예 1-6, 1-7은, 귀부를 형성하고 제1 층의 유기화 처리 점토 광물을 0.05 질량부 배합하여 소정 범위로부터 벗어나는 사례이다. 비교예 1-8, 1-9는, 귀부를 형성하고 제1 층의 유기화 처리 점토 광물을 70 질량부 배합하여 소정 범위로부터 벗어나는 사례이다.

[0376] 표 1, 표 2의 평가 결과로부터, 본 발명의 실시예는, 에어 인, 굴곡 균열 성장 시험, 구름 저항 지수, 정적 공기압 저하율 및 유니포미티의 결과에 있어서, 어느 것이나 비교예 1-1보다 종합적으로 우수한 것이 확인된다.

[0377] **실시예 2**

[0378] <이너 라이너의 제조>

[0379] 표 3~6에 나타내는 배합 처방에 따라, 각종 배합제를 2축 압출기(스크루 직경 : φ50 mm, L/D : 30, 실린더 온도 : 220℃)에 투입하여 펠릿화했다. 이것을 도 2 및 도 3에 도시한 압출기(스크루 직경 : φ80 mm, L/D : 50, 다이 갭폭 : 40 mm, 실린더 온도 : 220℃)를 이용하여, 스크루 회전수 80 RPM, 압출 속도는 약 9 m/분으로, 리본형의 시트를 압출했다. 그리고 형 물(14A, 14B)에 통과시켜, 양단에 소정 형상의 귀부를 형성한 스트립(12A)을 제조했다.

[0380] 또, 상기 리본형의 시트(12)는, 상기 압출기를 이용하여, 제1 층과 제2 층의 열가소성 엘라스토머를 공압출함으로써 적층체로 하고 있다. 그 후, 프리 롤러(18)를 통해, 상기 스트립을 상기 형 롤러로부터 박리하여, 도 4에 도시한 단면 구조의 스트립(12A)을 얻었다. 여기서, 스트립(10)의 폭(W0), 두께(T1), 귀부(10B)의 폭(W2), 귀부 두께(T2)는 표 3~표 6에 나타내는 바와 같다.

표 3

		배합		실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 2-3	실시예 2-4	실시예 2-5	실시예 2-6	실시예 2-7	실시예 2-8
제1 층	SIBS(주 2)	95.5	80	60	99	99	95.5	80	99		
	SMA 베이스 레진(주 3)	0.5	20	40	0.5	0.5	0.5	20	0.5		
	SMA 에스테르 레진(주 4)	-	-	-	0.5	-	-	-	-		0.5
	SMA 알모놀 수옥액(주 5)	-	-	-	-	0.5	-	-	-		-
	스티아르산(주 7)	3	3	3	3	3	3	3	3		3
	산화아연(주 8)	5	5	5	5	5	5	5	5		5
	노화 방지제(주 9)	1	1	1	1	1	1	1	1		1
	가황 촉진제(주 10)	1	1	1	1	1	1	1	1		1
	무황(주 11)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
	두께 [mm]	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59		0.59
제2 층		100	100	100	100	100	100	100	100		100
SIS(주 12)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01
두께 [mm]		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01
형상		도 4(a)									
스킨층	폭 (W0) [mm]	40	40	40	40	40	10	10	10		10
	두께 (T1) [mm]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.05	0.05	0.05		0.05
	가부 폭 (W2) [mm]	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.5	0.5	0.5		0.5
	가부 두께 (T2) [mm]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.02	0.02	0.02		0.02
	에어인 유무	A	A	A	A	A	A	A	A		A
굴곡 균열 생성 지수		190	160	140	185	155	198	165	180		180
구름 저항 지수		103	105	102	103	102	104	104	104		104
절적 공기압 저항률(%)		2.4	2.6	2.8	2.4	2.4	2.3	2.7	2.4		2.4
유니포머티		121	122	122	123	122	121	122	123		123

[0381]

표 4

		배합		적용제					
제1 층	SIBS(주 2)	95.5	80	99	95.5	80	99		
	SMA 배아스 레진(주 3)	0.5	20	0.5	0.5	20	0.5		
	SMA 에스테르 레진(주 4)	-	-	0.5	-	-	0.5		
	SMA 암모늄 수용액(주 5)	-	-	-	-	-	-		
	스티아르산(주 7)	3	3	3	3	3	3		
	산화아연(주 8)	5	5	5	5	5	5		
	노화 방지제(주 9)	1	1	1	1	1	1		
	가황 촉진제(주 10)	1	1	1	1	1	1		
	유황(주 11)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	제2 층	두께 [mm]	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	
SIS(주 12)		100	100	100	100	100	100		
두께 [mm]		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
합산	두께 [mm]								
	도 4(c)	도 4(d)							
스ไตร립	폭 (W0) [mm]	40	40	40	20	20	20		
	두께 (T1) [mm]	1.0	1.0	1.0	0.3	0.3	0.3		
	귀부 폭 (W2) [mm]	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0	3.0		
	귀부 두께 (T2) [mm]	0.5	0.5	0.5	0.02	0.02	0.02		
평가	에어인 유무	A	A	A	A	A	A		
	금속 균열 형성 지수	186	166	178	184	168	175		
	구름 지함 지수	103	103	104	102	104	105		
	점적 공기압 저항률 (%)	2.4	2.6	2.4	2.5	2.7	2.6		

표 6

	배합	비교예 2-1	비교예 2-2	비교예 2-3	비교예 2-4	비교예 2-5
적층체	제1 층	IIR(주 1)	100	-	-	-
		SIBS(주 2)	-	95.5	100	50
		SMA 베이스 레진(주 3)	-	0.5	-	50
		SMA 에스테르 레진(주 4)	-	-	-	50
		SMA 암모늄 수용액(주 5)	-	-	-	-
		카본(주 6)	60	-	-	-
		스테아르산(주 7)	3	3	3	3
		산화아연(주 8)	5	5	5	5
		노화 방지제(주 9)	1	1	1	1
		가황 촉진제(주 10)	1	1	1	1
		유허(주 11)	0.5	0.5	0.5	0.5
		두께 [mm]	0.59	0.59	0.59	0.59
	제2 층	SIS(주 12)	100	100	100	100
		두께 [mm]	0.01	0.01	0.01	0.01
스트립	형상	장방형	장방형	도 4(a)	도 4(a)	도 4(a)
	폭 (W0) [mm]	20	20	40	40	40
	두께 (T1) [mm]	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6
	귀부 폭 (W2) [mm]	-	-	5.0	5.0	5.0
	귀부 두께 (T2) [mm]	-	-	0.3	0.3	0.3
평가	에어인 유무	B	B	C	C	C
	굴곡 균열 성장 지수	100	125	118	83	86
	구름 저항 지수	100	97	85	89	90
	정적 공기압 저항율 (%)	2.9	2.8	3.6	3.8	3.8
	유니포미티	100	100	101	102	103

[0384]

[0385] (주 1) IIR : 엑손 모빌(주)사 제조의 「엑손 클로로부틸 1068」.

[0386] (주 2) SIBS : 가네카(주)사 제조의 「시브스타 SIBSTAR 102T」(쇼어 A 경도 25, 스티렌 함량 25 질량%).

[0387] (주 3) SMA 베이스 레진 : 사토머사 제조의 「SMA1000」(스티렌 성분/무수말레산 성분 : 50/50, 중량 평균 분자량 : 5,500, 무수말레산의 산가 : 490).

[0388] (주 4) SMA 에스테르 레진 : 사토머사 제조의 「SMA1440」(스티렌 성분/무수말레산 성분 : 80/20, 중량 평균 분자량 : 7,000, 무수말레산의 산가 : 200).

[0389] (주 5) SMA 암모늄염 수용액 : 사토머사 제조의 「SMA1000H」(pH 9.0).

[0390] (주 6) 카본 : 도카이 카본(주) 제조의 「시스트 V」(N660, N<sub>2</sub>SA : 27 m<sup>2</sup>/g).

[0391] (주 7) 스테아르산 : 카오(주)사 제조의 「스테아르산 루나크 S30」.

[0392] (주 8) 산화아연 : 미즈이 금속 광업(주)사 제조의 「아연화 1호」.

[0393] (주 9) 노화 방지제 : 오우치 신흥 화학(주)사 제조의 「노크락 6C」(N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민).

[0394] (주 10) 가황 촉진제 : 오우치 신흥 화학(주)사 제조의 「노크세라 DM」(디-2-벤조티아졸릴디술피드).

[0395] (주 11) 유허 : 츠루미 화학 공업(주)사 제조의 「분말 유허」.

[0396] (주 12) SIS : 크레이톤 폴리머사 제조의 D1161JP(스티렌 성분 함유량 15 질량%, 중량 평균 분자량 : 150,000).

[0397] (주 13) SIB.

[0398] 교반기 부착 2 L 반응 용기에, 메틸시클로헥산(몰레큘러 시브로 건조시킨 것) 589 mL, n-부틸클로라이드(몰레큘러 시브로 건조시킨 것) 613 mL, 쿠밀클로라이드 0.550 g을 첨가했다. 반응 용기를 -70℃로 냉각시킨 후, α-피콜린(2-메틸피리딘) 0.35 mL, 이소부틸렌 179 mL를 첨가했다. 또한 사염화티탄 9.4 mL를 첨가하여 중합을 개시하고, -70℃에서 용액을 교반하면서 2.0시간 반응시켰다. 다음으로 반응 용기에 스티렌 59 mL를 첨가하고, 또한

60분간 반응을 계속한 후, 대량의 메탄올을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응 용액으로부터 용제 등을 제거한 후에, 중합체를 톨루엔에 용해시키고 2회 수세했다. 이 톨루엔 용액을 메탄올 혼합물에 첨가하여 중합체를 침전시키고, 얻어진 중합체를 60℃에서 24시간 건조시킴으로써 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체를 얻었다.

- [0399] 스티렌 성분 함유량 : 15 질량%
- [0400] 중량 평균 분자량 : 70,000
- [0401] <타이어의 제조>
- [0402] 상기 스트립을, 도 5에 도시한 드럼 상에서 스트립을 권취하고, 인접하는 스트립의 귀부가, 인접하는 스트립이 서로 5 mm 중복되도록, 서로 접합부를 형성하여 광폭의 시트형으로 성형하여 이너 라이너용의 시트를 제조했다.
- [0403] 표 3~6의 사양에 기초하는 스트립을 드럼 상에서 이너 라이너에 성형한 것을 이용하여 타이어 사이즈 195/65R15의 공기 타이어를 시험 제작했다. 또 가황은, 170℃에서 20분간 프레스를 행하고, 가황 금형으로부터 떼어내지 않고 100℃에서 3분간 냉각시킨 후, 가황 금형으로부터 취출했다.
- [0404] <타이어의 성능 평가 방법>
- [0405] 표 3~6의 실시예 및 비교예의 공기 타이어의 성능 평가는, 이하의 방법으로 실시했다.
- [0406] <에어 인 성능>
- [0407] 가황 후의 타이어 내측을 외관으로 검사하고, 실시예 1과 동일한 기준으로 평가했다.
- [0408] <굴곡 균열 성장 시험>
- [0409] 굴곡 균열 성장 시험은, 실시예 1과 동일한 방법으로 행했다. 비교예 2-1을 기준으로 하여 각 실시예, 비교예의 균열 성장성을, 이하의 식에 기초하여 지수로 표시했다. 숫자가 클수록 굴곡 균열 성장이 작은 것을 나타낸다.
- [0410]  $\text{굴곡 균열 성장 지수} = (\text{비교예 2-1의 균열의 수}) / (\text{각 실시예의 균열의 수}) \times 100$
- [0411] <구름 저항 지수>
- [0412] 실시예 1과 동일한 방법으로 구름 저항을 측정했다. 그리고, 하기의 계산식에 기초하여 비교예 2-1을 기준 100으로 하여, 실시예의 구름 저항 변화율(%)을 지수로 표시했다. 구름 저항 변화율이 클수록, 구름 저항이 저감된 것을 나타낸다.
- [0413]  $\text{구름 저항 지수} = (\text{비교예 2-1의 구름 저항} / \text{실시예의 구름 저항}) \times 100$
- [0414] <정적 공기압 저하율 시험>
- [0415] 정적 공기압 저하율 시험은, 실시예 1과 동일한 방법으로 행했다.
- [0416] <유니포미티(RFV)>
- [0417] JASOC607:2000의 유니포미티 시험 조건에 준거하여, 레이디얼 포스 바리에이션(RFV)을 측정했다. 비교예 2-1을 100으로 하는 상대치를 지수 표시했다. 지수가 클수록 유니포미티가 우수하다. 측정 조건은, 림은 8.0×17, 타이어 회전 속도는 60 rpm, 공기압은 200 kPa, 세로 하중은 4000 kN으로 했다.
- [0418] <타이어의 평가 결과>
- [0419] 실시예 2-1~2-5는 스트립의 단면 형상이 도 4의 (a)이고, 제1 층의 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체와 SMA 베이스 레진의 혼합 비율을 바꾼 사례이다. 또 실시예 2-4는, SMA 베이스 레진과 SMA 에스테르 레진을 혼합한 사례이고, 실시예 2-5는, SMA 베이스 레진과 SMA 암모늄 수용액을 혼합한 사례이다. 어느 실시예도, 에어 인은 관찰되지 않고, 굴곡 균열 성장 지수, 구름 저항, 정적 공기 저하율 및 유니포미티의 향상이 확인된다.
- [0420] 실시예 2-6~2-8은, 스트립의 단면 형상이 도 4의 (b)이고, 제1 층의 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체와 SMA 베이스 레진의 혼합 비율을 바꾼 사례이다. 또 실시예 2-8은, SMA 베이스 레진과 SMA 에스테르 레진을 혼합한 사례이다. 어느 실시예도, 에어 인은 관찰되지 않고, 굴곡 균열 성장 지수, 구름 저항, 정적 공기 저하율 및 유니포미티의 향상이 확인되었다.
- [0421] 실시예 2-9~2-11은, 스트립의 단면 형상이 도 4의 (c)이고, 제1 층의 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체와 SMA 베이스 레진의 혼합 비율을 바꾼 사례이다. 또 실시예 2-11은, SMA 베이스 레진과 SMA 에스테르 레



진을 혼합한 사례이다. 어느 실시예도, 에어 인은 관찰되지 않고, 굴곡 균열 성장 지수, 구름 저항 및 정적 공기 저항의 향상이 확인되었다.

[0422] 실시예 2-12~2-14는, 스트립의 단면 형상이 도 4의 (d)이고, 제1 층의 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체와 SMA 베이스 레진의 혼합 비율을 바꾼 사례이다. 또 실시예 2-14는, SMA 베이스 레진과 SMA 에스테르 레진을 혼합한 사례이다. 어느 실시예도, 에어 인은 관찰되지 않고, 굴곡 균열 성장 지수, 구름 저항, 정적 공기 저항 및 유니포미티의 향상이 확인되었다.

[0423] 실시예 2-15~2-17은, 스트립의 단면 형상이 도 4의 (a)이고, 제1 층의 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체와 SMA 베이스 레진의 혼합 비율을 바꾼 사례이다. 또 제2 층에 SIB를 이용하고 있다. 실시예 2-18은, SMA 베이스 레진과 SMA 에스테르 레진을 혼합한 사례이다. 실시예 2-19는, SMA 베이스 레진과 SMA 암모늄 수용액을 혼합한 사례이다. 어느 실시예도, 에어 인은 관찰되지 않고, 굴곡 균열 성장 지수, 구름 저항, 정적 공기 저항 및 유니포미티의 향상이 확인되었다.

[0424] 비교예 2-1은, 스트립의 단면 형상이 장방형이고, 제1 층에 IIR을 이용한 사례이다. 비교예 2-2는, 스트립의 단면 형상이 장방형이고, 제1 층에 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체와 SMA 베이스 레진의 혼합물을 이용한 사례이다. 비교예 2-3은, 스트립의 단면 형상이 도 4의 (a)이고, 제1 층에 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체만을 이용한 사례이다. 비교예 2-4는, 스트립의 단면 형상이 도 4의 (a)이고, 제1 층에 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체 50 질량%와 SMA 베이스 레진 50 질량%를 혼합한 사례이다. 비교예 2-5는, 스트립의 단면 형상이 도 4의 (a)이고, 제1 층에 스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체 50 질량%와 SMA 암모늄 수용액 50 질량%를 혼합한 사례이다. 어느 비교예도, 에어 인이 관찰되고, 굴곡 균열 성장 지수, 구름 저항 및 정적 공기 저항이 뒤떨어지는 것이 확인된다.

[0425] 실시예 3

[0426] <이너 라이너의 제조>

[0427] 표 7, 8에 나타내는 배합 처방에 따라, 각종 배합제를 2축 압출기(스크루 직경 :  $\phi 50$  mm, L/D : 30, 실린더 온도 :  $220^{\circ}\text{C}$ )에 투입하여 펠릿화했다. 이것을 도 2 및 도 3에 도시한 압출기(스크루 직경 :  $\phi 80$  mm, L/D : 50, 다이 갭폭 : 40 mm, 실린더 온도 :  $220^{\circ}\text{C}$ )를 이용하여, 스크루 회전수 80 RPM, 압출 속도는 약 9 m/분으로, 리본형의 시트를 압출했다. 그리고 형 물(14A, 14B)에 통과시켜, 양단에 소정 형상의 귀부를 형성한 스트립(12A)을 제조했다.

[0428] 또, 상기 리본형의 시트(12)가, 폴리머 시트의 1층뿐인 경우에는, 1개의 압출기를 이용하여 제조하고, 적층체인 경우에는 제1 층의 폴리머 시트와 제2 층의 열가소성 엘라스토머를 공압출하여 적층체를 제조한다. 그 후, 프리롤러(18)를 통해, 상기 스트립을 상기 형 롤러로부터 박리하여 스트립(12A)을 얻었다. 스트립(12A)의 확대 단면 구조를 도 4에 있어서 스트립(10)으로서 도시한다. 여기서, 스트립(10)의 폭(W0), 두께(T1), 귀부(10B)의 폭(W2), 귀부 두께(T2)는 표 7, 표 9~표 11에 나타내는 바와 같다.

[0429] 상기 제조방법에 의해 제조된 스트립의 제1 층, 제2 층의 배합을 표 7, 표 8에 나타낸다. 표 7은 폴리머 시트(적층체의 제1 층)의 배합을 나타낸다. 배합 A1~A6은 폴리머 성분으로서 SIBS에 IIR 및/또는 천연 고무의 혼합물을 이용한 예이다. 배합 B1~B7은, SIBS 또는 IIR 단독이거나, 이들과 NR의 혼합물이지만, 본 발명의 범위 밖의 배합이다.

[0430] 표 8은 제2 층의 배합을 나타내고, 폴리머 성분으로서, SIS, SIB, 에폭시화 SBS의 단독 혹은 이들과 천연 고무 혹은 부틸 고무의 혼합물을 이용한 예이다.

[0431] <타이어의 제조>

[0432] 상기 스트립을, 도 5에 도시한 드럼 상에서 스트립을 권취하고, 인접하는 스트립의 귀부가, 인접하는 스트립이 서로 5 mm 중복되도록, 서로 접합부를 형성하여 광폭의 시트형으로 성형하여 이너 라이너용의 시트를 제조했다.

[0433] 표 7의 실시예 S1~S6, 비교예 S1~S7에 1층의 폴리머 시트를 스트립에 이용한 공기 타이어의 예를 나타낸다. 또한 표 9~표 11의 실시예 3-1~3-23, 비교예 3-1~3-8에 적층체의 스트립에 이용한 공기 타이어의 예를 나타낸다. 이들 스트립을 드럼 상에서 이너 라이너에 성형하여 타이어 사이즈 195/65R15의 공기 타이어를 시험 제작했다. 가황은,  $170^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 프레스를 행하고, 가황 금형으로부터 떼어내지 않고  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 3분간 냉각시킨 후, 가황 금형으로부터 취출했다. 본 발명의 실시예, 비교예의 타이어의 사양 및 그 성능 시험 결과를, 표 7 및

표 9~표 11에 나타낸다.

표 7

폴리머 시트(제1 층) 배합		실시예						비교예						
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
배합 No.		A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
IIR(주 1)		60	-	77.5	-	95	-	100	-	-	50	-	98	-
NR(주 2)		-	60	-	77.5	-	95	-	-	-	-	50	0	98
SIBS(주 3)		40	40	22.5	22.5	5	5	-	100	100	50	50	2	2
카본 블랙(주 4)		-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
스티아르산(주 5)		3	3	3	3	3	3	3	-	3	3	3	3	3
산화아연(주 6)		5	5	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5
노화 방지제(주 7)		1	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1	1
가황 촉진제(주 8)		1	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1	1
유황(주 9)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
배합 (질량부)		도 4(a)												
		40												
		0.6												
		5.0												
스트립 구조		0.3												
두께 (T1) (mm)														
귀부 폭 (W2) (mm)														
귀부 두께 (T2) (mm)														
무니 점도 (ML <sub>1+2</sub> , 130°C)		28	29	31	31	44	45	50	8	11	25	25	45	46
카커스층과의 미가황 점착력 지수		60	66	76	83	96	102	100	10	10	50	54	99	102
카커스층과의 가황 점착력 지수		80	86	93	97	99	101	100	10	10	51	54	100	100
경량화 효과 지수		140	140	125	125	110	110	100	210	210	150	150	101	101
구름 저항 지수		106	106	105	105	103	102	100	110	110	105	105	100	101
정적 공기압 저항률(%/월간)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5	4	2.4	2.3	2.7	3.1	3.8	4
종합 편정		A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	B	B

[0434]



표 8

배합 No.	제2 층 배합															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SIS(주 10)	100	100	-	-	-	-	10	-	-	10	-	-	80	80	5	85
SIB(주 11)	-	-	100	100	-	-	-	10	-	-	10	-	-	-	-	-
에폭시화 SBS(주 12)	-	-	-	-	100	100	-	-	10	-	-	10	-	-	-	-
천연 고무(주 13)	-	-	-	-	-	-	80	90	90	-	-	-	20	-	-	-
부틸 고무(주 14)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	90	90	-	20	-	15
스티아르산(주 5)	-	3	-	3	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
산화아연(주 6)	-	5	-	5	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
노화 방지제(주 7)	-	1	-	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
가황 촉진제(주 8)	-	1	-	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
유황(주 9)	-	0.5	-	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
카카스층과의 미가황 접착력 지수	100	101	100	101	100	103	101	103	102	101	102	103	102	102	101	102
가	100	102	97	103	98	102	103	104	103	102	103	103	102	103	98	97

[0435]

[0436] (주 1) IIR : 엑손 모빌(주)사 제조의 「엑손 클로로부틸 1066」

[0437] (주 2) NR : 천연 고무 TSR20

[0438] (주 3) SIBS : 가네카(주)사 제조의 「시브스타 SIBSTAR 102T」(스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체, 중량 평균 분자량 100,000, 스티렌 단위 함유량 25 질량%, 쇼어 A 경도 25)

[0439] (주 4) 카본 블랙 : 도카이 카본(주)사 제조의 「시스트 V」(N660, 질소 흡착 비표면적 :  $27 \text{ m}^2/\text{g}$ )

[0440] (주 5) 스테아르산 : 카오(주)사 제조의 「스테아르산 루나크 S30」

[0441] (주 6) 산화아연 : 미즈이 금속 광업(주)사 제조의 「아연화 1호」

[0442] (주 7) 노화 방지제 : 오우치 신흥 화학(주)사 제조의 「노크락 6C」(N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민)

[0443] (주 8) 가황 촉진제 : 오우치 신흥 화학(주)사 제조의 「노크세라 DM」(디-2-벤조티아졸릴디술피드)

[0444] (주 9) 유황 : 츠루미 화학 공업(주)사 제조의 「분말 유황」

[0445] (주 10) SIS : 크레이톤 폴리머사 제조의 「D1161JP」(스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체, 중량 평균

분자량 150,000, 스티렌 단위 함유량 15 질량%)

[0446] (주 11) SIB : 상기 (SIB의 제조)에서 얻어진 SIB(스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체, 중량 평균 분자량 70,000, 스티렌 단위 함유량 15 질량%)

[0447] (주 12) 에폭시화 SBS : 다이셀 화학 공업(주)사 제조의 「에포프렌드 A1020」(에폭시 변성 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체, 중량 평균 분자량 100,000, 에폭시 당량 500)

[0448] (주 13) 천연 고무 : TSR20

[0449] (주 14) 부틸 고무 : 엑손 모빌(주) 제조의 「엑손 클로로부틸 1066」

표 9

시험 구분	시험 항목	실시예											
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12
시험 구분	제1 용(배합 No.)	A1	A1	A1	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A1	A1	A2
	제2 용(배합 No.)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	7	10	7
시험 항목	형상	도 4(a)	도 4(b)	도 4(c)	도 4(d)	도 4(a)							
	폭 (W0) (mm)	40	10	40	20	40							
시험 항목	두께 (T1) (mm)	0.6	0.05	1.0	0.3	0.6							
	구부 폭 (W2) (mm)	5.0	0.5	5.0	3.0	5.0							
시험 항목	구부 두께 (T2) (mm)	0.3	0.02	0.5	0.02	0.3							
	무니 점도 (ML <sub>1+2</sub> 130°C)	28	28	28	28	29	34	38	44	45	39	37	39
시험 항목	제1 용과 제2 용의 기계적 점착력 지수	75	74	75	75	85	80	85	83	93	78	88	85
	제1 용과 제2 용의 기판 접착력 지수	85	86	84	84	95	88	101	95	105	100	110	107
시험 항목	경량화 효과 지수	141	143	140	144	140	125	125	110	110	140	140	140
	구름 저항 지수	105	103	104	104	106	105	105	103	102	105	105	103
시험 항목	정적 공기압 저항률(%/월간)	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5	2	1.9	2.2
	충합 판정	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
시험 항목	유니포미티	110	108	107	106	107	108	109	109	108	108	108	109

[0450]

표 10

		실시예											
		3-13	3-14	3-15	3-16	3-17	3-18	3-19	3-20	3-21	3-22	3-23	
적층 구조	제1 층(배합 No.)	A2	A3	A3	A4	A4	A5	A5	A6	A6	A1	A1	
	제2 층(배합 No.)	10	7	10	7	10	7	10	7	10	13	14	
형상		도 4(a)											
스트림	폭 (W0) (mm)	40											
	두께 (T1) (mm)	0.6											
	구분 폭 (W2) (mm)	5.0											
구분 두께(T2) (mm)		0.3											
평가	무니 점도 (ML <sub>1+4</sub> , 130°C)	37	42	41	42	41	44	46	45	45	37	35	
	제1 층과 제2 층의 미가황 점착력 지수	75	70	85	82	70	98	97	102	102	75	85	
	제1 층과 제2 층의 기화 점착력 지수	97	95	105	102	93	99	99	101	101	92	102	
	경량화 효과 지수	140	110	110	110	110	110	109	110	110	110	110	
	구름 저항 지수	104	103	104	102	103	103	104	102	103	105	106	
	점적 공기압 저항률(%/월간)	2	2.1	2	2.2	2	2.5	2.5	2.5	2.4	1.9	1.8	
	중합 안정	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	유니포미티	108	108	107	108	107	107	109	108	107	108	109	

[0451]

표 11

평가 항목	비교예							
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
제1 층(배합 No.)	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B1
제2 층(배합 No.)	2	2	2	2	2	2	7	2
형상	도 4(a)							
폭 (W0) (mm)	40							
두께 (T1) (mm)	0.6							
거부 폭(W2) (mm)	5.0							
거부 두께(T2) (mm)	0.3							
무니 점도 (ML <sub>1+2</sub> , 130°C)	50	10	15	25	26	48	49	50
제1 층과 제2 층의 미가향 점착력 지수	100	20	20	45	45	95	105	100
제1 층과 제2 층의 가향 점착력 지수	100	20	20	45	50	99	109	100
경량화 효과 지수	100	200	200	150	150	100	100	97
구름 저항 지수	100	110	110	105	105	101	101	96
정적 공기압 저항률(%/월간)	4	2	2	3	3	3.9	3.9	4.5
충합 반영	C	C	C	C	C	B	B	C
유니포미티	100	89	88	78	79	81	77	68

[0452]

[0453] 표 7~표 11에 있어서 스트립 및 공기 타이어의 평가 방법은 이하와 같다.

[0454] (a) 제1 층의 무니 점도

[0455] JISK-6300 「미가향 고무의 시험 방법」에 준하여, (주)시마즈 제작소 제조의 무니 점도 시험기 「무니 비스코 미터 SMV-202」를 이용하여, 1분간의 예열에 의해 뜨겁게 한 130℃의 온도 조건에서, 소(小)로터를 회전시키고, 4분간 경과한 시점에서의 폴리머 조성물의 무니 점도(ML<sub>1+2</sub>, 130℃)를 측정했다. 무니 점도가 작을수록 가공성이 우수한 것을 나타낸다.

[0456] (b1) 카커스층과의 미가향 점착력 지수

[0457] 카커스층(배합 : 스티렌부타디엔 고무 100 질량부, 카본 블랙 50 질량부, 유황 2 질량부, 두께 : 2.0 mm)의 시트를 준비했다. 상기 폴리머 시트와 카커스층의 시트를 접합하여, 100 gf로 30초간 유지한 후, 박리시킨 힘을 가향 전의 점착력으로서 측정했다. 하기 계산식에 의해, 제1 층은 배합 B1을 기준(100)으로 하고, 제2 층은, 배합 No.1(100)을 기준으로 하여, 각 배합의 가향 전의 점착력을 지수로 표시했다. 가향 전의 점착력 지수가 클수록, 가향 전의 점착력이 강하여, 바람직한 것을 나타낸다.

[0458] (가향 전의 점착력 지수)=(각 배합의 가향 전의 점착력)÷(배합 B1 또는 배합 No.1의 가향 전의 점착력)×100.

[0459] (b2) 제1 층과 제2 층의 미가향 점착력 지수

[0460] 제1 층과 제2 층의 폴리머 시트를 접합하여, 100 gf 30 초간 유지한 후, 박리시킨 힘을 가향 전의 점착력으로서 측정했다. 하기 계산식에 의해, 비교예 3-1을 기준(100)으로 하여, 각 배합의 가향 전의 점착력을 지수로 표시했다. 가향 전의 점착력 지수가 클수록, 가향 전의 점착력이 강하여, 바람직한 것을 나타낸다.

[0461] (가향 전의 점착력 지수)=(각 배합의 가향 전의 점착력)÷(비교예 3-1의 가향 전의 점착력)×100.

- [0462] (c1) 카커스층과의 가황 접착력
- [0463] 상기 폴리머 시트와 카커스층의 시트를 접합하고, 170℃에서 20분간 가열하여, 가황 접착력 측정용의 샘플을 제작한다. 인장 박리 시험에 의해 박리력을 측정함으로써 가황 접착력으로 했다. 하기 계산식에 의해, 제1 층은 비교예 S1을 기준(100)으로 하고, 제2 층은, 배합 No.1(100)을 기준으로 하여, 각 배합의 가황 접착력을 지수로 표시했다. 가황 접착력 지수가 클수록, 가황 접착력이 강하여, 바람직한 것을 나타낸다.
- [0464] (가황 접착력 지수)=(각 배합의 가황 접착력)÷(비교예 S1 또는 배합 No.1의 가황 접착력)×100.
- [0465] (c2) 제1 층과 제2 층의 가황 접착력
- [0466] 제1 층과 제2 층의 폴리머 시트를 접합하고, 170℃에서 20분간 가열하여, 가황 접착력 측정용의 샘플을 제작한다. 인장 박리 시험에 의해 박리력을 측정함으로써 가황 접착력으로 했다. 하기 계산식에 의해, 비교예 3-1을 기준(100)으로 하여, 각 배합의 가황 접착력을 지수로 표시했다. 가황 접착력 지수가 클수록, 가황 접착력이 강하여, 바람직한 것을 나타낸다.
- [0467] (가황 접착력 지수)=(각 배합의 가황 접착력)÷(비교예 3-1의 가황 접착력)×100.
- [0468] 또한, 공기 타이어의 평가는, 이하의 방법에 기초하여 실시했다.
- [0469] (d) 경량화 효과 지수
- [0470] 하기 계산식에 의해, 이너 라이너에 폴리머 시트를 이용한 경우에는 비교예 S1을 기준(100)으로 하고, 이너 라이너에 적층체를 이용한 경우에는 비교예 3-1을 기준(100)으로 하여 공기 타이어의 중량을 지수로 표시했다. 경량화 효과 지수가 클수록, 타이어 중량이 가벼워, 바람직한 것을 나타낸다.
- [0471] (경량화 효과 지수)=(비교예 S1 또는 비교예 3-1의 타이어 중량)÷(각 배합의 타이어 중량)×100.
- [0472] (e) 구름 저항 지수
- [0473] (주)고베 제강소 제조의 구름 저항 시험기를 이용하고, 제조한 195/65R15 사이즈의 공기 타이어를 JIS 규격 립 15×6JJ에 조립하고, 하중 3.4 kN, 공기압 230 kPa, 속도 80 km/시간의 조건하에서, 실온(38℃)에서 주행시켜, 구름 저항을 측정했다. 하기 계산식에 의해, 이너 라이너에 폴리머 시트를 이용한 경우에는 비교예 S1을 기준(100)으로 하고, 이너 라이너에 적층체를 이용한 경우에는 비교예 3-1을 기준(100)으로 하여, 각 배합의 구름 저항을 지수로 표시했다. 구름 저항 지수가 클수록, 구름 저항이 저감되어, 바람직한 것을 나타낸다.
- [0474] (구름 저항 지수)=(비교예 S1 또는 비교예 3-1의 구름 저항)÷(각 배합의 구름 저항)×100.
- [0475] (f) 정적 공기압 저하율
- [0476] 제조한 195/65R15 사이즈의 타이어를 JIS 규격 립 15×6JJ에 조립하고, 초기 공기압 300 Kpa를 봉입하고, 90일간 실온에서 방치하여, 공기압의 저하율(%/월간)을 계산했다.
- [0477] (g) 유니포미티
- [0478] JASO-C607:2000의 「자동차 타이어의 유니포미티 시험 방법」에 준거하고, 타이어 유니포미티 시험기를 이용하여 레이디얼 포스 바리에이션(RFV)을 측정했다. 비교예 3-1을 기준(100)으로 하여, 상대치를 지수 표시했다. 지수가 클수록 유니포미티가 우수하다. 측정 조건은, 립은 8.0×17, 타이어 회전 속도는 60 rpm, 공기압은 200 kPa, 세로 하중은 4000 kN으로 했다.
- [0479] (종합 판정)
- [0480] 종합 판정의 판정 기준은 표 12와 같다.



표 12

종합 판정	판정 기준	(a) 제1층의 무니 점도	(b1) 카커스층과의 미가황 점착력 지수	(c1) 카커스층과의 가황 점착력 지수	(e) 경량화 효과 지수	(d) 구름 지향 지수	(f) 경색 공기압 저항률 (%/셀란)
A	(a)-(f)가 우수 조건 전부를 만족시킨다.	45 이하	60 이상	80 이상	110 이상	100 이상	2.5 이하
B	(a)-(f) 중 어느 하나가 우수 조건을 만족시키는 것, 복수의 판정에 해당하는 경우에는, 평가가 낮은 쪽을 채용.	46~50	40~59	60~79	100~109	90~99	2.6~3.9
C	(a)-(f) 중 어느 하나가 우수 조건을 만족시키는 것, 복수의 판정에 해당하는 경우에는, 평가가 낮은 쪽을 채용.	51 이상	39 이하	59 이하	99 이하	89 이하	4.0 이상

[0481]

[0482] <실시에 S1~S6>

[0483] 실시예 S1~S6 및 비교예 S1~S7은, 스트립에 폴리머 시트의 단일층을 이용한 공기 타이어의 예이다. 실시예 S1~S6은, 모두 비교예 S1보다 스트립의 미가황 점착성 지수, 가황 점착력 지수가 뒤떨어지지만, 공기 타이어의 성능에 있어서 종합적으로 우수한 것이 분명하다.

[0484] 실시예 3-5~3-23 및 비교예 3-1~3-8은, 스트립의 단면 형상을 도 4의 (a)로 하고, 제1 층과 제2 층의 배합의 조합을 변경한 예이다. 실시예 3-1~3-23은, 비교예 3-1보다 스트립의 미가황 점착성 지수, 가황 점착력 지수가 뒤떨어지는 것이 포함되어 있지만, 공기 타이어의 성능에 있어서 종합적으로 우수하다.

[0485] 실시예 4

[0486] 본 발명의 실시예 및 비교예는, 이하의 방법으로 행했다.

[0487] <엘라스토머 성분의 조제>

[0488] 본 발명의 제1 층 및 제2 층에 이용하는 엘라스토머를 이하와 같이 조제했다.

[0489] (1) 이소프렌계 변성 공중합체

[0490] (1-1) 성분 A-1 : (스티렌/ $\beta$ -피넨)-이소부틸렌-(스티렌/ $\beta$ -피넨) 블록 공중합체( $\beta$ -피넨 함량 : 9.7 중량%, 수

평균 분자량(Mn) : 103,000).

- [0491] 상기 성분 A-1의 제조방법은 이하와 같다.
- [0492] 2 L의 세퍼러블 플라스크의 용기 내를 질소로 치환한 후, 주사기를 이용하여, 분자량 조절제로 건조시킨, n-헥산 31.0 mL 및 동일하게 건조시킨 염화부틸 294.6 mL를 첨가하고, 중합 용기를 -70℃의 드라이 아이스와 메탄올의 혼합 베스 중에 달아 냉각시킨 후, 이소부틸렌 모노머 88.9 mL(941.6 mmol)가 들어 있는 3방 코크 부착 내압 유리제 액화 채취관에 테플론(등록 상표)제의 송액 튜브를 접속하고, 중합 용기 내에 이소부틸렌 모노머를 질소압에 의해 송액했다. p-디쿠밀클로라이드 0.148 g(0.6 mmol) 및 α-피콜린 0.07 g(0.8 mmol)을 첨가했다. 또한 사염화티탄 0.87 mL(7.9 mmol)를 첨가하고 중합을 개시했다. 중합 개시로부터 1.5시간에, 동일한 온도에서 교반을 행한 후, 중합 용액으로부터 중합 용액의 1 mL를 샘플로서 빼내었다. 그리고 -70℃로 냉각시켜 둔 스티렌 모노머 10.4 g(99.4 mmol)과 β-피넨 6.8 g(49.7 mmol)을 균일하게 교반한 후, 중합 용기 내에 첨가했다. 스티렌과 β-피넨을 첨가하고 45분 후에 약 40 mL의 메탄올을 첨가하고 반응을 종료시켰다. 반응 용액으로부터 용제 등을 증류 제거한 후, 톨루엔에 용해시키고 2회 수세를 행했다. 그리고 톨루엔 용액을 다량의 메탄올에 첨가하여 중합체를 침전시키고, 얻어진 생성물을 60℃에서 24시간 진공 건조시켰다. GPC 법에 의해 얻어진 블록 공중합체의 분자량을 측정했다. 수 평균 분자량(Mn)은 103,000, Mw/Mn은 1.21이다.
- [0493] (1-2) 성분 A-2 : (스티렌/β-피넨)-이소부틸렌-(스티렌/β-피넨) 블록 공중합체(β-피넨 함량 : 5.3 중량%, 수 평균 분자량 : 10,7000).
- [0494] 성분 A-2의 제조방법은 이하와 같다.
- [0495] 2 L의 세퍼러블 플라스크의 용기 내를 질소로 치환한 후, 주사기를 이용하여 분자량 조절제로 건조시킨, n-헥산 31.0 mL 및 동일하게 건조시킨 염화부틸 294.6 mL를 첨가하고, 중합 용기를 -70℃의 드라이 아이스와 메탄올의 혼합 베스 중에 달아 냉각시킨 후, 이소부틸렌 모노머 88.9 mL(941.6 mmol)가 들어 있는 3방 코크 부착 내압 유리제 액화 채취관에 테플론(등록 상표)제의 송액 튜브를 접속하고, 중합 용기 내에 이소부틸렌 모노머를 질소압에 의해 송액했다. p-디쿠밀클로라이드 0.148 g(0.6 mmol) 및 α-피콜린 0.07 g(0.8 mmol)을 첨가했다.
- [0496] 다음으로 사염화티탄 0.87 mL(7.9 mmol)를 첨가하고 중합을 개시했다. 중합 개시로부터 1.5시간 동일한 온도에서 교반을 행한 후, 중합 용액으로부터 중합 용액 1 mL를 샘플로서 빼내었다. 그리고 -70℃로 냉각시킨 스티렌 모노머 10.4 g(99.4 mmol)과 β-피넨 3.6 g(26.3 mmol)을 균일하게 교반한 후, 중합 용기 내에 첨가했다. 스티렌과 β-피넨 첨가 45분 후에 약 40 mL의 메탄올을 첨가하고 반응을 종료시켰다. 반응 용액으로부터 용제 등을 증류 제거한 후, 톨루엔에 용해시키고 2회 수세를 행했다. 또한 톨루엔 용액을 다량의 메탄올에 첨가하여 중합체를 침전시키고, 얻어진 중합체를 60℃에서 24시간 진공 건조시켰다. GPC 법에 의해 얻어진 블록 공중합체의 분자량을 측정했다. 블록 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)이 107,000, Mw/Mn이 1.23이다.
- [0497] (1-3) 성분 A-3 : 스티렌-(이소부틸렌/β-피넨)-스티렌 블록 공중합체(β-피넨 함량 5.3 중량%, 수 평균 분자량 10,9000).
- [0498] 성분 A-3의 제조방법은 이하와 같다.
- [0499] 2 L의 세퍼러블 플라스크의 중합 용기 내를 질소로 치환한 후, 주사기를 이용하여, 분자량 조절제로 건조시킨, n-헥산 31.0 mL 및 분자량 조절제로 건조시킨 염화부틸 294.6 mL를 첨가하고, 중합 용기를 -70℃의 드라이 아이스와 메탄올 혼합 베스 중에 달아 냉각시킨 후, β-피넨 3.6 g(26.3 mmol)을 첨가했다.
- [0500] 다음으로 이소부틸렌 모노머 88.9 mL(941.6 mmol)가 들어 있는 3방 코크 부착 내압 유리제 액화 채취관에 테플론(등록 상표)제의 송액 튜브를 접속하고, 중합 용기 내에 이소부틸렌 모노머를 질소압에 의해 송액했다. 또한 p-디쿠밀클로라이드 0.148 g(0.6 mmol) 및 α-피콜린 0.07 g(0.8 mmol)을 첨가했다. 다음으로 또한 사염화티탄 0.87 mL(7.9 mmol)를 첨가하고 중합을 개시했다. 중합 개시로부터 45분 후, 그리고 -70℃로 냉각시킨 스티렌 모노머 10.4 g(99.4 mmol)을 중합 용기 내에 첨가했다. 스티렌을 첨가하고 나서 45분 후에 약 40 mL의 메탄올을 첨가하고 반응을 종료시켰다. 반응 용액으로부터 용제 등을 증류 제거한 후, 톨루엔에 용해시키고 2회 수세를 행했다. 또한 톨루엔 용액을 다량의 메탄올에 첨가하여 중합체를 침전시키고, 얻어진 중합체를 60℃에서 24시간 진공 건조시켰다. GPC 법에 의해 얻어진 블록 공중합체의 분자량을 측정했다. 블록 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)은 109,000, Mw/Mn은 1.21이다.
- [0501] (2) SIB(스티렌-이소부틸렌 블록 공중합체)
- [0502] 교반기 부착 2 L 반응 용기에, 메틸시클로헥산(분자량 조절제로 건조시킨 것) 589 mL, n-부틸클로라이드(분자량

러 시브로 건조시킨 것) 613 ml, 쿠밀클로라이드 0.550 g을 첨가했다. 반응 용기를 -70℃로 냉각시킨 후, α-피콜린(2-메틸피리딘) 0.35 mL, 이소부틸렌 179 mL를 첨가했다. 또한 사염화티탄 9.4 mL를 첨가하고 중합을 개시하고, -70℃에서 용액을 교반하면서 2.0시간 반응시켰다. 다음으로 반응 용기에 스티렌 59 mL를 첨가하고, 또한 60분간 반응을 계속한 후, 대량의 메탄올을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응 용액으로부터 용제 등을 제거한 후에, 중합체를 톨루엔에 용해시키고 2회 수선했다. 이 톨루엔 용액을 메탄올 혼합물에 첨가하여 중합체를 침전시키고, 얻어진 중합체를 60℃에서 24시간 건조시킴으로써 스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체를 얻었다(스티렌 성분 함유량 : 15 질량%, 중량 평균 분자량 : 70,000).

[0503] (3) SIBS(스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체)

[0504] 가네카(주)사 제조의 「시브스타 SIBSTAR 102T(쇼어 A 경도 25, 스티렌 성분 함유량 25 질량%, 중량 평균 분자량 : 100,000)」를 이용했다.

[0505] (4) SIS(스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체)

[0506] 크레이톤 폴리머사 제조의 D1161JP(스티렌 성분 함유량 15 질량%, 중량 평균 분자량 : 150,000)를 이용했다.

[0507] (5) IIR은 엑손 모빌(주)사 제조 「엑손 클로로부틸 1066」을 이용했다.

[0508] <제1 층, 제2 층의 엘라스토머 조성물의 조정>

[0509] 상기 엘라스토머 성분, 표 13, 표 14에 나타내는 바와 같이 첨가제를 배합하여, 제1 층 및 제2 층의 엘라스토머 조성물을 조정했다.

표 13

제1 배합종		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	B1	B2	B3	B4
배합 (중량부)	성분 A-1	100	-	-	100	100	100	-	-	-	50	50	50	15	-	-	-	-	-	-
	성분 A-2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
	성분 A-3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
	SI/BS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50	15	50	50	100	100	100	100
	III/R	-	-	-	-	-	-	70	30	70	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-
	CB (주 1)	-	-	-	-	-	-	60	60	60	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-
	ZnO (주 2)	-	-	-	4.0	-	-	4.0	4.0	4.0	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	4
	스티아르산 (주 3)	-	-	-	2.0	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	2
	노화 방지제 (주 4)	-	-	-	0.2	-	-	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.2
	기화 촉진제 (주 5)	-	-	-	2.0	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	2
배합 (중량부)	유황 (주 6)	-	-	-	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	1
	점착 부여제 (주 7)	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-
	폴리아이소부틸렌 (주 8)	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-

[0510]

표 14

제2 배합종		C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	D5	D6	D7	D8	D9	D10
SIS		50	50	50	-	50	50	50	-	25	100	-	50	100	100	100
SIB		-	-	-	50	-	-	-	50	-	-	100	-	-	-	-
SIBS		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
성분 A-1		50	-	-	50	50	50	50	50	25	-	-	-	-	-	-
성분 A-2		-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
성분 A-3		-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HR		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CB (주 1)		-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
ZnO (주 2)		-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-
스티어르산 (주 3)		-	-	-	4.0	-	-	-	4.0	4.0	-	-	-	4.0	-	-
노화 방지제 (주 4)		-	-	-	2.0	-	-	-	2.0	2.0	-	-	-	2.0	-	-
가황 촉진제 (주 5)		-	-	-	0.2	-	-	-	0.2	0.2	-	-	-	0.2	-	-
유황 (주 6)		-	-	-	2.0	-	-	-	2.0	2.0	-	-	-	2.0	-	-
점착 부여제 (주 7)		-	-	-	1.0	-	-	-	1.0	1.0	-	-	-	1.0	-	-
폴리이소프렌 (주 8)		-	-	-	-	-	-	10	-	10	10	-	-	-	-	10

[0511]

[0512] (주 1) 카본 블랙(CB) : 도카이 카본(주)사 제조 「시스트 V」 (N660, N<sub>2</sub>SA : 27 m<sup>2</sup>/g).

[0513] (주 2) 산화아연(ZnO) : 미즈이 금속 광업(주)사 제조 「아연화 1호」.

[0514] (주 3) 스테아르산 : 카오(주)사 제조, 「스테아르산 루나크 S30」.

[0515] (주 4) 노화 방지제 : 오우치 신흥 화학사 제조 「노크락 6C」.

[0516] (주 5) 가황 촉진제 : 오우치 신흥 화학사 제조 「노크세라 DM」.

[0517] (주 6) 유황 : 츠루미 화학 공업(주)사 제조 「분말 유황」.

[0518] (주 7) 점착 방지제 : C9 석유 수지, 아르콘 P140(아라카와 화학 공업(주)사 제조, 연화점 140℃, 중량 평균 분자량(Mw) : 900).

[0519] (주 8) 폴리이소프렌 : 신타폰 석유(주)사 제조, 「테트라스 3T」 (점도 평균 분자량 30,000, 중량 평균 분자량 49,000).

[0520] <이너 라이너의 제조방법>

[0521] 표 13, 표 14의 배합에 기초하여, 이소프렌계 변성 공중합체, SIBS, SIS 및 SIB 등의 열가소성 엘라스토머에 첨가제를 투입하고, 뱅버리 믹서, 니더, 2축 압출기(스크루 직경 : ϕ50 mm, L/D : 30, 실린더 온도 : 220℃)로 블렌드하여, 엘라스토머 조성물을 얻었다.

[0522] 이것을 도 2 및 도 3에 도시한 압출기(스크루 직경 : ϕ80 mm, L/D : 50, 다이 갭폭 : 40 mm, 실린더 온도 :



220℃)를 이용하여, 스크루 회전수 80 RPM, 압출 속도는 약 9 m/분으로, 리본형의 시트를 압출했다. 그리고 형롤(14A, 14B)에 통과시켜, 양단에 소정 형상의 귀부를 형성한 스트립(12A)을 제조했다.

[0523] 또, 상기 리본형의 시트(12)는, 상기 압출기를 이용하여, 제1 층과 제2 층의 열가소성 엘라스토머를 공압출함으로써 적층체로 하고 있다. 그 후, 프리 롤러(18)를 통해, 상기 스트립을 상기 형 롤러로부터 박리하여, 도 4에 도시한 단면 구조의 스트립(12A)을 얻었다. 여기서, 스트립(10)의 폭(W0), 두께(T1), 귀부(10B)의 폭(W2), 귀부 두께(T2)는 표 15~표 18에 나타내는 바와 같다.

[0524] 비교예, 실시예에 이용한 스트립의 제1 층, 제2 층의 두께는 다음과 같다.

[0525] 비교예 4-1, 4-12에서는 제1 층은 0.25 mm, 제2 층은 0.05 mm로 합계 0.3 mm

[0526] 도 4의 (a)에서는 제1 층은 0.4 mm, 제2 층은 0.2 mm로 합계 0.6 mm

[0527] 도 4의 (b)에서는 제1 층은 0.04 mm, 제2 층은 0.01 mm로 합계 0.05 mm

[0528] 도 4의 (c)에서는 제1 층은 0.7 mm, 제2 층은 0.3 mm로 합계 1 mm

[0529] 도 4의 (d)에서는 제1 층은 0.25 mm, 제2 층은 0.05 mm로 합계 0.3 mm

[0530] <공기 타이어의 제조>

[0531] 상기 스트립을, 도 5에 도시한 드럼 상에서 스트립을 권취하고, 인접하는 스트립의 귀부가, 인접하는 스트립이 서로 5 mm 중복되도록, 서로 접합부를 형성하여 광폭의 시트형으로 성형하여 이너 라이너용의 시트를 제조했다.

[0532] 표 15~표 18의 사양에 기초하는 스트립을 드럼 상에서 이너 라이너에 성형한 것을 이용하여 타이어 사이즈 195/65R15의 공기 타이어를 시험 제작했다. 또 가황은, 170℃에서 20분간 프레스를 행하고, 가황 금형으로부터 떼어내지 않고 100℃에서 3분간 냉각시킨 후, 가황 금형으로부터 취출했다.

표 15

	실시예 4-1	실시예 4-2	실시예 4-3	실시예 4-4
제1 층	A1	A1	A1	A1
제2 층	C16	C16	C16	C16
형상	도 4(a)	도 4(b)	도 4(c)	도 4(d)
폭 (W0) (mm)	40	10	40	20
두께 (T1) (mm)	0.6	0.05	1.0	0.3
귀부 폭 (W2) (mm)	5.0	0.5	5.0	3.0
귀부 두께 (T2) (mm)	0.3	0.02	0.5	0.02
가황 접착	110	106	110	109
굴곡 균열 성장	110	107	106	106
구름 저항 변화율	109	108	108	107
정적 공기압 저하율(%/월)	2.0	2.2	2.2	2.4
종합 판정	A	A	A	A
유니포미티	108	109	110	106

[0533]

표 16

	실시예 4-5	실시예 4-6	실시예 4-7	실시예 4-8	실시예 4-9	실시예 4-10	실시예 4-11	실시예 4-12	실시예 4-13	실시예 4-14	실시예 4-15
제1 층	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15
제2 층	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16
형상	도 4(a)										
폭 (W0) (mm)	40										
두께 (T1) (mm)	0.6										
구부 폭 (W2) (mm)	5.0										
구부 두께(T2) (mm)	0.3										
기항 점착	114	109	116	114	119	107	109	107	113	107	107
금속 코팅 성장	102	103	107	107	107	103	103	103	104	103	103
구름 저항 변화율	104	104	103	103	103	103	103	103	103	103	103
정적 공기압 저항율(%/월)	2.2	2.2	2	2	2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.2	2.2
중합 판정	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
유니포미티	108	109	109	110	111	112	112	109	108	110	108

[0534]

표 17

	실시예 4-16	실시예 4-17	실시예 4-18	실시예 4-19	실시예 4-20	실시예 4-21	실시예 4-22	실시예 4-23	실시예 4-24	실시예 4-25	실시예 4-26	실시예 4-27	실시예 4-28	실시예 4-29
제1 층	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A1	A1	A1
제2 층	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C16	C22	C23	C24
형상	도 4(c)													
두께 (W0) (mm)	40													
스	도 4(c)													
트	1.0													
립	5.0													
기부 두께 (W2) (mm)	0.6													
기부 두께 (T2) (mm)	5.0													
가황 점착	117	115	117	117	115	117	117	117	117	122	120	119	127	132
굴곡 강열 안정	107	107	107	107	108	106	107	108	108	112	110	111	110	111
구름 저항 변화율	104	104	104	103	105	103	104	103	105	106	106	106	107	106
장력 공기압 저항률 (%/㎠)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.9	2	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8
중합 판정	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
유니포미티	109	110	109	110	111	112	110	109	109	110	112	112	110	110

[0535]

표 18

제1 층	비교예 4-1	비교예 4-2	비교예 4-3	비교예 4-4	비교예 4-5	비교예 4-6	비교예 4-7	비교예 4-8	비교예 4-9	비교예 4-10	비교예 4-11	비교예 4-12
제2a 층	B1	B1	B1	B1	B3	B4	B1	B1	B1	B1	A1	B1
제2a 층	D5	D5	-	D5	D5	D5	D7	D8	D9	D10	C16	C24
제2a 층	-	-	D6	D6	-	-	-	-	-	-	-	-
형상	정방형	도 4(a)										
폭 (W0) (mm)	20	40										
두께 (T1) (mm)	0.3	0.6										
구부 폭 (W2) (mm)	-	5.0										
구부 두께 (T2) (mm)	-	0.3										
가황 접착	100	100	101	100	100	100	97	100	100	100	102	112
굴곡 균열 성장	100	100	102	101	99	101	101	99	98	100	101	102
구름 저항 변화율	100	100	101	99	101	100	100	100	100	99	102	101
정적 공기압 저항률(%/㎖)	3.8	3.2	2.6	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8	2.9	3.0	3.2	2.7
중합 편정	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
유니포미티	100	98	99	96	97	98	99	99	96	98	96	98

[0536]

[0537] <타이어의 성능 평가 방법>

[0538] 표 15~표 18의 실시예 및 비교예의 공기 타이어의 성능 평가는, 이하의 방법으로 실시했다.

[0539] <가황 접착력>

[0540] 제1 층과 제2 층의 미가황 시트를 접합하고 170℃×20분으로 가황하여, 가황 접착력 측정용의 샘플을 제작한다. 인장 시험기에 의해 박리력을 측정함으로써 가황 접착력으로 했다. 하기 계산식에 의해, 비교예 4-1을 기준으로 하여 각 배합의 가황 접착력을 지수로 표시했다. 또 가황 접착력의 지수가 클수록, 가황 접착력이 높은 것을 나타낸다.

[0541] 가황 접착력의 지수=(각 배합의 가황 접착력)/(비교예 4-1의 가황 접착력)×100

[0542] <굴곡 균열 성장 시험>

[0543] 내구 주행 시험은 이너 라이너가 균열되거나 박리되거나 하는지의 여부로 평가했다. 시험 제작 타이어를 JIS 규격 림 15×6JJ에 조립하고, 타이어 내압은 150 KPa로 통상보다 저내압으로 설정하고, 하중은 600 kg, 속도 100 km/h, 주행 거리 20,000 km로 타이어의 내부를 관찰하고, 균열, 박리의 수를 측정했다. 비교예 4-1을 기준으로 하여, 각 배합의 균열 성장성을 지수로 표시했다. 지수의 값이 클수록 굴곡 균열 성장이 작은 것을 나타낸다.

[0544] 굴곡 균열 성장 지수=(비교예 4-1의 균열의 수)/(각 배합의 균열의 수)×100

[0545] <구름 저항 지수>

- [0546] (주)고베 제강소 제조의 구름 저항 시험기를 이용하여, 시험 제작 타이어를 JIS 규격 립 15×6JJ에 조립하고, 하중 3.4 kN, 공기압 230 kPa, 속도 80 km/h의 조건으로, 실온(30℃)에서 주행시켜 구름 저항을 측정했다. 그리고, 하기의 계산식에 기초하여 비교예 4-1을 기준 100으로 하여, 실시예의 구름 저항 변화율(%)을 지수로 표시했다. 구름 저항 변화율이 클수록, 구름 저항이 저감된 것을 나타낸다.
- [0547] 구름 저항 지수=(비교예 4-1의 구름 저항)/(실시예의 구름 저항)×100
- [0548] <정적 공기압 저하율 시험>
- [0549] 시험 제작 타이어를 JIS 규격 립 15×6JJ에 조립하고, 초기 공기압 300 kPa을 봉입하고, 90일간 실온에서 방치하여 공기압의 저하율을 계산한다. 수치가 작을수록, 공기압이 잘 감소하지 않아 바람직하다.
- [0550] <유니포미티 지수>
- [0551] JASOC607:2000의 「자동차 타이어의 유니포미티 시험 방법」에 준거하고, 타이어 유니포미티 시험기를 이용하여 레이디얼 포스 바리에이션(RFV)을 측정했다. 비교예 4-1을 100으로 하는 상대치를 지수 표시했다. 지수가 클수록 유니포미티가 우수하다. 측정 조건은, 립은 8.0×17, 타이어 회전 속도는 60 rpm, 공기압은 200 kPa, 세로 하중은 4000 kN으로 했다.
- [0552] <종합 판정>
- [0553] 판정 A는, 다음 조건을 모두 만족시킨 것을 말한다.
- [0554] (a) 가황 접착력이 100 이상.
- [0555] (b) 굴곡 균열 성장성이 100 이상.
- [0556] (c) 구름 저항 변화율이 100 이상.
- [0557] (d) 정적 공기압 저하율(%/월간)이 2.6 이하.
- [0558] 판정 B는, 다음 조건 중 어느 하나를 만족시키는 경우를 말한다. 복수의 판정에 해당하는 경우에는, 평가가 낮은 쪽을 채용했다.
- [0559] (a1) 가황 접착력이 100보다 낮다.
- [0560] (b1) 굴곡 균열 성장성이 100보다 낮다.
- [0561] (c1) 구름 저항 변화율이 100보다 낮다.
- [0562] (d1) 정적 공기압 저하율(%/월간)이 2.7 이상.
- [0563] <타이어의 평가 결과>
- [0564] 표 15에 있어서 실시예 4-1~4-4는 동일한 배합의 제1 층과 제2 층의 적층체로, 스트립의 단면 형상이, 도 4의 (a)~도 4의 (d)로 변경한 사례이고, 가황 접착 강도, 굴곡 균열 성장 지수, 구름 저항 및 정적 공기 저하율이 종합적으로 우수하다.
- [0565] 표 16에 있어서 실시예 4-5~4-15는 스트립의 단면 형상이 도 4의 (a)이고 제2 층의 배합을 제1 층의 배합을 변경한 적층체를 이용한 사례이고, 가황 접착 강도, 굴곡 균열 성장 지수, 구름 저항 및 정적 공기 저하율이 종합적으로 우수하다.
- [0566] 표 17에 있어서 실시예 4-16~4-26은 스트립의 단면 형상이 도 4의 (c)이고 제2 층(배합 C16)과의 적층체를 이용한 사례이고, 실시예 4-27~4-29는 스트립의 단면 형상이 도 4의 (a)이고 제2 층과의 적층체를 이용한 사례이다. 이들 실시예는 가황 접착 강도, 굴곡 균열 성장 지수, 구름 저항, 정적 공기 저하율 및 유니포미티가 종합적으로 우수하다.
- [0567] 표 18에 있어서, 비교예 4-1, 4-12는, 스트립의 단면 형상이 장방형이고, 비교예 4-2~4-11은, 스트립의 단면 형상은 도 4의 (a)이고, 제1 층과 제2 층의 배합을 변경한 사례이다.
- 산업상 이용가능성**
- [0568] 본 발명의 공기 타이어는, 승용차용 공기 타이어 외에, 트럭·버스용, 중장비용 등의 공기 타이어로서 이용할



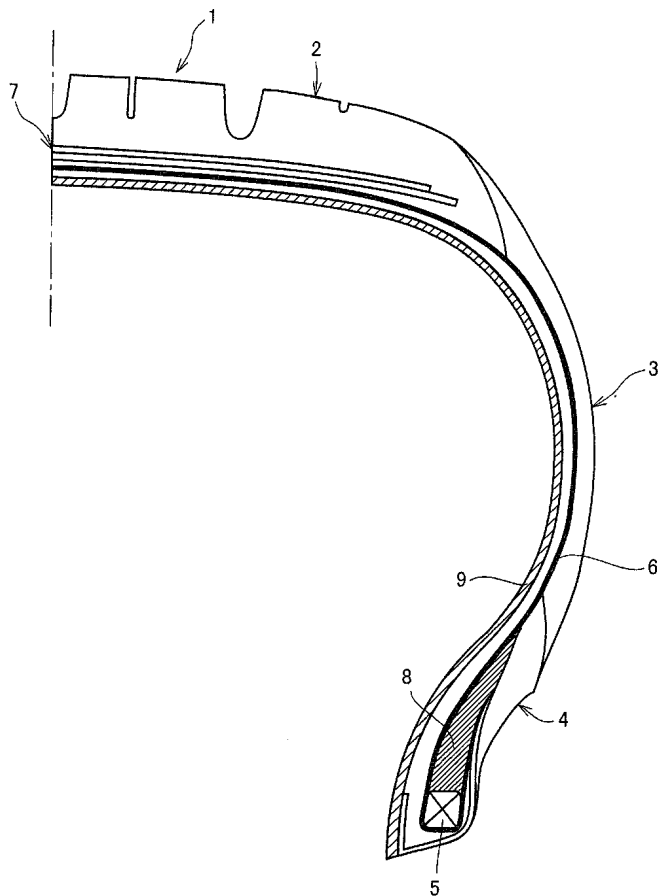
수 있다.

### 부호의 설명

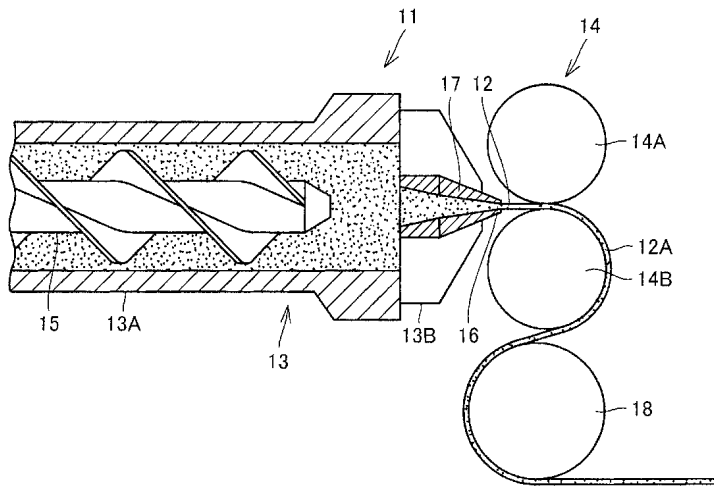
[0569]	1 : 공기 타이어	2 : 트레드부
	3 : 측벽부	4 : 비드부
	5 : 비드 코어	6, C : 카커스 플라이
	7 : 벨트층	8 : 비드 에이팩스
	9 : 이너 라이너	10 : 스트립
	11 : 스트립의 제조 장치	12 : 시트
	13 : 압출 장치	14A, 14B : 형 롤러
	15 : 스크루 축	16 : 압출구
	17 : 노즐	18 : 프리 롤러
	PL : 적층체	PL1 : 제1 층
	PL2, PL3 : 제2 층.	

### 도면

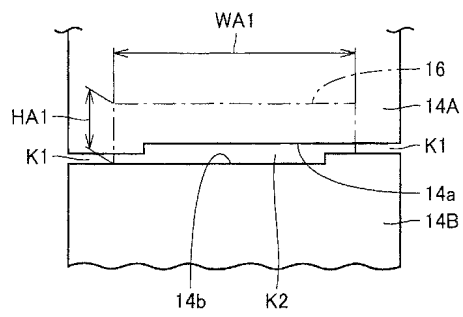
#### 도면1



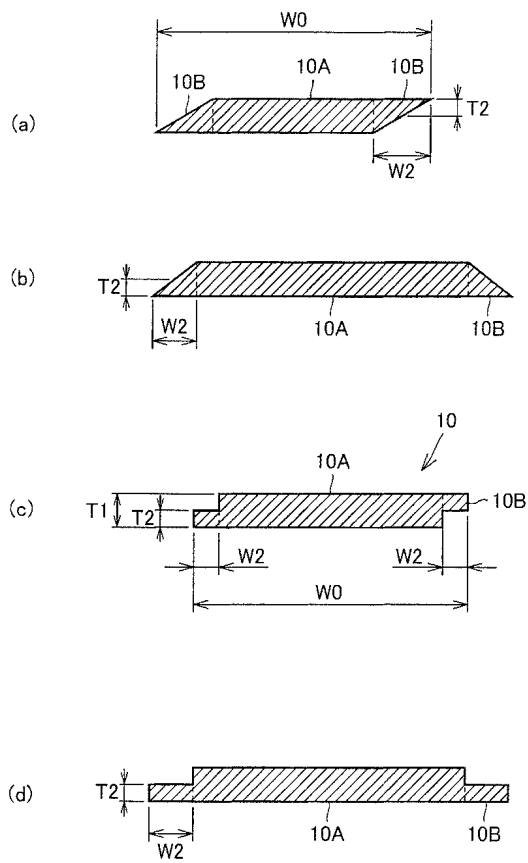
도면2



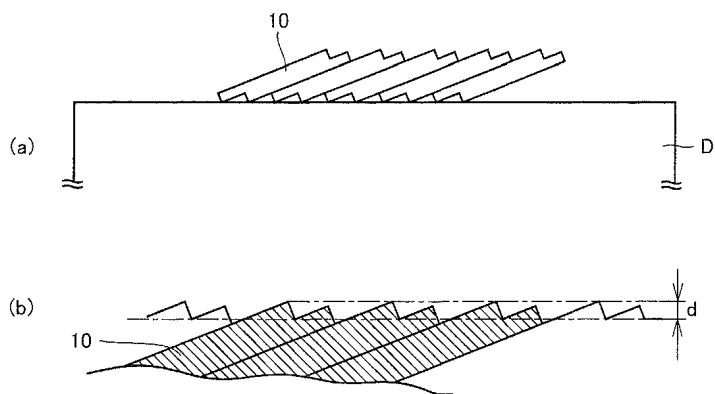
도면3



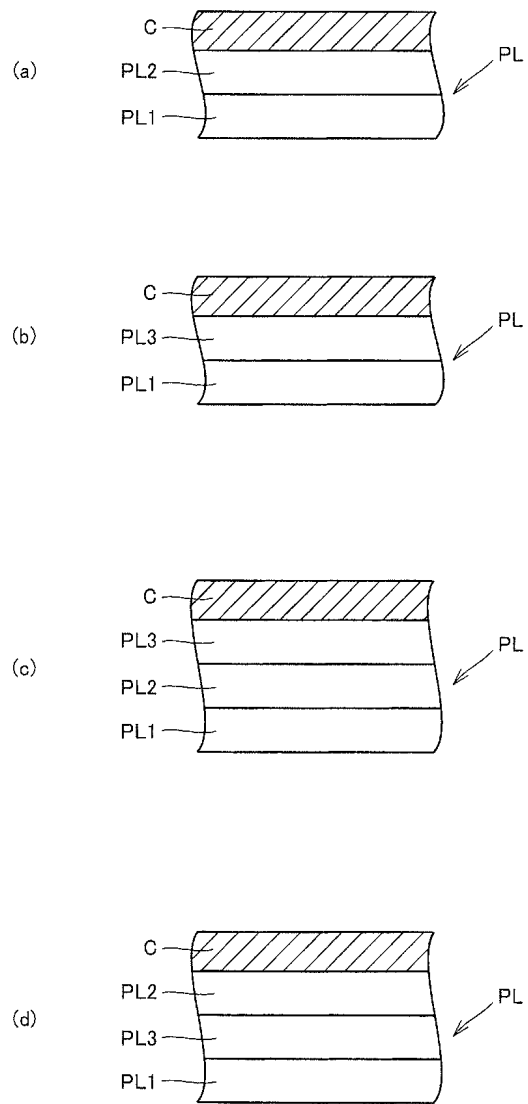
도면4



도면5



도면6



도면7

