



(43) 国際公開日
2008年11月27日 (27.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/143188 A1

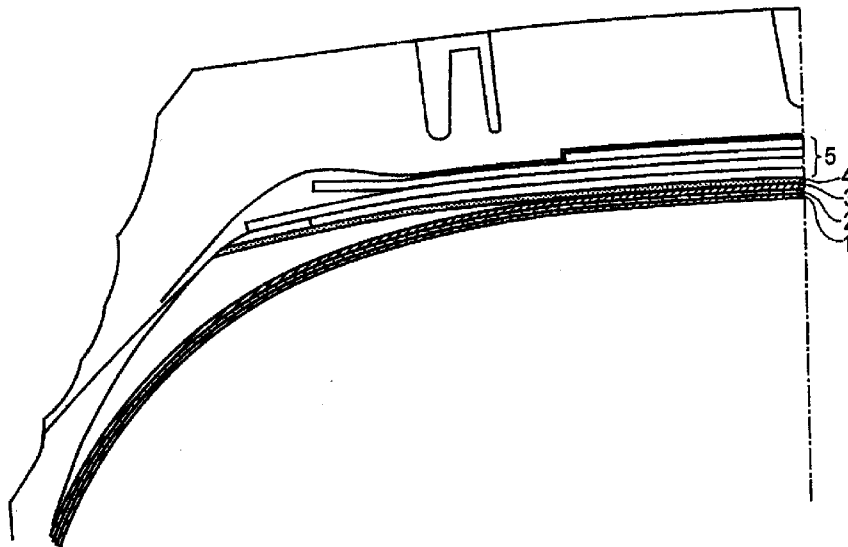
- (51) 国際特許分類:
B60C 5/14 (2006.01) B60C 9/18 (2006.01)
B60C 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/059073
- (22) 国際出願日: 2008年5月16日 (16.05.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-131486 2007年5月17日 (17.05.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 浩二
- (54) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: RADIAL TIRE FOR HEAVY LOAD

(54) 発明の名称: 重荷重用ラジアルタイヤ

[図1]



(57) Abstract: A radial tire for heavy load comprising a bead core, a carcass ply layer, an inner liner A-layer, a belt and a tread, which simultaneously satisfies the relationships of the formula: $P/G \leq 1.00$ (I) (wherein P/G is the oxygen permeation resisting performance of the inner liner A-layer, P is the value of [oxygen permeation rate of the inner liner A-layer at $20^\circ\text{C}/65\% \text{ RH}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)] $\times 10^{-10}$, and G is the product gauge (mm) of the inner liner A-layer), and the formula: $D \leq 6.0$ (II) (wherein D is the distance (mm) from the tire-radius-direction outside interface of the inner liner A-layer to the coating rubber interface of a crossing belt layer). The radial tire for heavy load is improved in low fuel consumption and simultaneously attains a tire durability and weight saving.

(57) 要約: 本発明は、ビードコア、カーカスプライ層、インナーライナーA層、ベルト及びトレッドを備えるタイヤであって、下記関係式 (I) $P/G \leq 1.00 \dots \dots (I)$ (式中、

[続葉有]

WO 2008/143188 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,

SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

P/GはインナーライナーA層の耐酸素透過性能を示し、Pは、インナーライナーA層の20℃、65%RHにおける酸素透過量 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) $\times 10^{10}$ で表される値、GはインナーライナーA層の製品ゲージ (mm) を示す。) 及び関係式 (II) $D \leq 6.0 \dots \dots$ (II) (式中、Dは、インナーライナーA層のタイヤ径方向外側の界面からベルト交錯層の被覆ゴム界面までの距離 (mm) を示す。) で表される関係を同時に満足する重荷重用ラジアルタイヤであって、低燃費性をも改善しタイヤ耐久性と軽量化を両立した重荷重用ラジアルタイヤを提供することができる。

明 細 書

重荷重用ラジアルタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、トラック・バス用に用いられる重荷重用ラジアルタイヤに関する。さらに詳しくは、タイヤ耐久性と軽量化を両立した重荷重用ラジアルタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] ベルト故障に対するタイヤの耐久性を考える場合、ベルト交錯層のコードを被覆しているゴムのタイヤに充填された空気中の酸素浸透による酸化劣化を抑えることが重要になってくる。そこでこれまでなされた検討では、インナーライナーのゲージを増すか、インナーライナーの酸素透過性を下げることでベルト交錯層のコードを被覆しているゴムの劣化を抑制してきたが、耐久性は向上するものの、タイヤの軽量化とのバランスには限界があることが分かっている。

一方、タイヤの軽量化構造として各種部材の薄ゲージ化や、ベルト構造の簡素化(ベルト層の枚数減)、及びその組み合わせが考えられる。近年ベルト交錯層を二、三層目に有する一般的な四層のベルト構造に対して、ベルト角度の最適化によりベルトを一層削減した三層のベルト構造が提案されており、軽量化と共に、走行成長を抑えられる構造として検討がなされている。しかしながら、三層のベルト構造はベルト交錯層が四層のベルト構造に比べてタイヤ内面に配設された状態になるために、充填空気中の酸素の浸透が交錯層に到達し、被服ゴムの劣化を促進し、ベルト故障によるタイヤの耐久性が低下することが確認されている。そこで、インナーライナーのゲージを厚くすることも出来るが、軽量化とは逆方向であり、この簡素化された軽量ベルト構造を適用し、耐久性と軽量化の両立を図るためには、ベルトコードの被服ゴムの劣化度を左右する酸素透過量を制御することが最も重要な課題といえる。

[0003] この酸素透過量を制御する方法として、多くの耐酸素透過性の優れたインナーライナーが開発されている。例えば、ブチルゴム、特にハロゲン化ブチルゴム配合系の最適化や、空気透過性が低い樹脂フィルムの利用および金属蒸着膜などが挙げられ

る。配合系の最適化の手法としては、酸素透過性の悪い低分子成分の原料や充填材として空気遮断性のある炭酸カルシウムや扁平クレイが利用できる。また樹脂フィルムにはエチレンービニルアルコールを骨格とするもの(例えば、特許文献1参照)やナイロン樹脂とイソモノオレフィンとパラメチルスチレンとの共重合体の塩素化又は臭素化変性共重合体であるブチルゴムからなる熱可塑性樹脂／エラストマーブレンド等が利用できる(例えば、特許文献2又は3参照)。

さらに、空気遮断性の非常に高い金属蒸着膜(例えば、特許文献4参照)を用いることも可能である。フィルムや金属蒸着膜を利用した場合、ゴム成分からなるインナーライナーの質量が大幅に削減できるため軽量化には非常に有利である。

- [0004] また、インナーライナーの耐酸素透過性の他に、酸素を遮断するインナーライナー層と隣接するゴムの界面からベルト交錯層の界面までの距離が重要な要素となる。ベルト交錯層までの距離を制御する手法としては、インナーライナーとプライ層の間にあるタイゴム(インナーライナーB層)、プライーベルト間ゴム(プライインサート)の変更、ベルト層の枚数の増減が挙げられ、各部材の薄ゲージ化及び削減はタイヤの軽量化につながる。ただし、ベルト交錯層までの距離を不用意にタイヤ内面に近づけると前述のようにベルト故障に起因する耐久性の悪化を招く。

しかしながら、少資源、少エネルギーのためにタイヤの軽量化と耐久性を両立させる技術の開発要求は益々高くなってきており、更なる開発が望まれている。

- [0005] 特許文献1:特開2004-176048号公報
特許文献2:特開平11-199713号公報
特許文献3:WO2004/081099号パンフレット
特許文献4:WO98/33688号パンフレット

発明の開示

- [0006] 本発明は、このような状況下で、タイヤ耐久性と軽量化を両立した重荷重用ラジアルタイヤを提供することを目的とするものである。

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ベルト交錯層への酸素浸透量を定めるインナーライナー(A層)のインナーライナー性能＝

P (インナーライナーA層の20℃、65%RHにおける酸素透過量($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{se}$

$c \cdot \text{cmHg}) \times 10^{10} / G$ (インナーライナーA層の製品ゲージ(mm))を特定の値以下とし、かつD(インナーライナーA層のタイヤ径方向外側の界面から交錯層の被覆ゴム界面までの距離(mm))を特定の値以下とすることでその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。これによりタイヤの低燃費性をも改善することができる。

すなわち本発明は、

[1] ビードコア、カーカスプライ層、インナーライナーA層、ベルト及びトレッドを備えるタイヤであって、下記関係式(I)

$$P/G \leq 1.00 \dots\dots (I)$$

(式中、 P/G はインナーライナーA層の耐酸素透過性能を示し、Pは、インナーライナーA層の20℃、65%RHにおける酸素透過量($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) $\times 10^{10}$ で示される値、GはインナーライナーA層の製品ゲージ(mm)を示す。)及び関係式(II)

$$D \leq 6.0 \dots\dots (II)$$

(式中、Dは、インナーライナーA層のタイヤ径方向外側の界面からベルト交錯層の被覆ゴム界面までの距離(mm)を示す。)で表される関係を同時に満足することを特徴とする重荷重用ラジアルタイヤ、

[2] 前記カーカスプライ層の内側にインナーライナーB層、最内層にインナーライナーA層を配設した上記[1]の重荷重用ラジアルタイヤ、

[3] 前記インナーライナーA層の厚さが、 $4\text{mm} \sim 1 \times 10^{-5}\text{mm}$ である上記[1]又は[2]の重荷重用タイヤ、

[4] 下記関係式(III)

$$P/G \leq 0.50 \dots\dots (III)$$

及び関係式(IV)

$$D \leq 5.2 \dots\dots (IV)$$

で表される関係を同時に満足する上記[1]の重荷重用ラジアルタイヤ、

[5] インナーライナーA層の20℃、65%RHにおけるP値が、0.03以下である上記[1]～[4]いずれかの重荷重用ラジアルタイヤ、

[6] インナーライナーA層が、エチレン含有量25～50モル%のエチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して、エポキシ化合物1～50重量部を反応させて得られる変性エチレンービニルアルコール共重合体からなる層を含む上記[1]～[5]いずれかの重荷重用ラジアルタイヤ、

[7] インナーライナーA層が、マトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している樹脂組成物層を単層又は該樹脂組成物層を含む多層熱可塑性樹脂フィルム層である上記[1]～[6]いずれかの重荷重用ラジアルタイヤ、

[8] 前記柔軟樹脂の23℃におけるヤング率が500MPa以下である上記[7]の重荷重用ラジアルタイヤ、

[9] 前記柔軟樹脂が、水酸基と反応する官能基を有する上記[7]又は[8]の重荷重用ラジアルタイヤ、

[10] 前記樹脂組成物の-20℃におけるヤング率が1500MPa以下である上記[1]～[9]いずれかの重荷重用ラジアルタイヤ、

[11] 前記樹脂組成物における前記柔軟樹脂の含有率が10～30質量%であり、マトリックス樹脂中に分散している柔軟樹脂の平均粒径が2 μ m以下である上記[1]～[10]いずれかの重荷重用ラジアルタイヤ、

[12] 前記樹脂組成物からなる層が架橋されている上記[1]～[11]いずれかの重荷重用ラジアルタイヤ、

[13] インナーライナーA層を構成するマトリックス樹脂が、前記変性エチレンービニルアルコール共重合体からなる上記[7]～[12]いずれかの重荷重用ラジアルタイヤ、及び

[14] 前記変性エチレンービニルアルコール共重合体からなる層又は前記樹脂組成物からなる層の表面層として熱可塑性ウレタン系エラストマーを用いる上記[1]～[13]いずれかの重荷重用ラジアルタイヤ、
を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の重荷重用タイヤの実施態様の一例を示す部分断面図である。

符号の説明

- [0008] 1: インナーライナーA層(タイヤ最内面空気遮断層)
2: インナーライナーB層
3: カーカスプライ
4: プライインサート
5: ベルト層

発明を実施するための最良の形態

- [0009] 本発明の重荷重用ラジアルタイヤは、下記関係式(I)

$$P/G \leq 1.00 \dots (I)$$

(式中、 P/G はインナーライナーA層の耐酸素透過性能を示し、 P は、インナーライナーA層の20°C、65%RHにおける酸素透過量($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) $\times 10^{10}$ で表される値、 G はインナーライナーA層の製品ゲージ(mm)を示す。)及び関係式(II)

$$D \leq 6.0 \dots (II)$$

(式中、 D は、インナーライナーA層のタイヤ径方向外側の界面から交錯層の被覆ゴム界面までの距離(mm)を示す。)で表される関係を同時に満足する必要がある。

ここで本発明について図1に基づいて詳細に説明をする。図1は本発明の1実施態様を示す重荷重用タイヤの部分断面図である。

1はインナーライナーA層(タイヤ最内面空気遮断層)、2は必要に応じて設けられるインナーライナーB層、3はラジアルコード層よりなるカーカスプライ、4は必要に応じて設けられるプライインサート(プライーベルト間ゴム)、5はベルト層で図1は4層ベルト構造の例を示す。カーカスプライ側から順に、1ベルト(1B)、2ベルト(2B)、3ベルト(3B)、4ベルト(4B)を示す。4層ベルト構造の場合、交錯層は2ベルトと3ベルトで構成され、ゴム被覆された層内ではコードが互いに平行に延び、隣接する層間(2ベルトと3ベルト)ではコードが互いに交差しタイヤ赤道面を挟んで逆方向に延びるように積層されており、内圧や回転によるせりだし(径成長)を抑える箍効果や路面からの入力を受け止めて緩和したりする役目を果たしている。

- [0010] 上記関係式(I)に示されている P/G はインナーライナーA層の「耐酸素透過性能」を示すものであり(以後インナーライナー性能ということがある。)、 P は、インナーライ

ナーA層の20℃、65%RHにおける酸素透過量($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) $\times 10^{10}$ で示される値、GはインナーライナーA層の製品ゲージ(mm)を示す。

前記A層のインナーライナー性能(P/G)は1以下である必要がある。1を超えると交錯層を被覆しているゴムの酸化劣化に対する影響が大きくなる可能性がある。好ましいインナーライナー性能(P/G)は0.5以下であり、0.3以下が特に望ましい。

酸素透過性を改良する手段としては、ゴム質の変更やフィルムインナーライナーの適用等があり、低分子量成分であるオイルの減量やカーボンブラック対比遮蔽効果が高い炭酸カルシウムや扁平クレーの適用等が挙げられる。特に樹脂フィルムインナーライナーや金属蒸着膜を含むインナーライナーの適用が、耐酸素透過性能やタイヤの軽量化観点から見ても好ましい。中でも、変性エチレンービニルアルコール共重合体からなる樹脂フィルムインナーライナーが好ましい。

また、同時に上記関係式(II)に示されるインナーライナーA層のタイヤ径方向外側の界面から交錯層の被覆ゴム界面までの距離Dを6mm以下にすることが必要である。6mmを超えるとタイヤの軽量化が困難になる。

上記インナーライナーA層の厚さは4mm $\sim 1 \times 10^{-5}$ mmが好ましい。より好ましくは2mm $\sim 1 \times 10^{-5}$ mm、0.5mm $\sim 1 \times 10^{-5}$ mmの範囲が特に好ましい。インナーライナーA層の厚さが4より厚いとタイヤ重量が重くなり転がり抵抗が悪化し、 1×10^{-5} より薄いとガスバリア性を確保できない。

インナーライナーA層の厚さを上記範囲とし、インナーライナー性能(P/G)を1以下、Dを6mm以下を満足することでタイヤ耐久性と軽量化を両立した重荷重用ラジアルタイヤを得ることができる。

[0011] 図1を用いて、インナーライナーA層のタイヤ径方向外側の界面から交錯層の被覆ゴム界面までの距離Dを具体的に説明する。図1の場合は4層のベルト構造を有しているため、該Dの値は、2のインナーライナーB層、3のカーカスプライ、4のプライインサート及び5に示される1ベルト(1B)のそれぞれの製品ゲージの合計である。

三層のベルト構造の場合は図示されていないが、交錯層が1ベルト(1B)と2ベルト(2B)から構成されるために、前記Dの値は2のインナーライナーB層、3のカーカスプライ及び必要に応じて設けられる4のプライインサートそれぞれの製品ゲージの合

計であり、三層のベルト構造の場合、は四層のベルト構造に比べベルト層が一枚少ないため、軽量化に関しては有利であるが、前記Dの値は、一枚のベルト層の厚みの分だけ短くなる。そのためそれに対応した「耐酸素透過性能」を有するインナーライナーを用いバランスをとることが好ましい。

また、交錯層を含むベルトが三層構造である場合は関係式(III)の P/G が0.5以下で関係式(IV)のDが5.2以下であることが好ましい。この関係式を満足することによって、より軽量化されたタイヤ耐久性の優れた重荷重用ラジアルタイヤを得ることができる。

[0012] 本発明で用いられるインナーライナーA層の20°C、65RH%におけるP値が2.0以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましく、0.03以下であることが特に好ましい。

[0013] [インナーライナーA層]

<変性エチレンービニルアルコール共重合体>

前記インナーライナーA層は、エチレン含有量25～50モル%のエチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して、エポキシ化合物1～50重量部を反応させて得られる変性エチレンービニルアルコール共重合体からなる樹脂フィルム層を含むことが好ましい。

エチレンービニルアルコール共重合体は、空気透過量が極めて低く、耐空気透過性が優れており、好ましい素材である。エチレンービニルアルコール共重合体にエポキシ化合物を反応させて得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体が好ましい。このように変性することにより、未変性のエチレンービニルアルコール共重合体の弾性率を大幅に下げることができ、屈曲時の破断性、クラックの発生度合いを改良することができる。

[0014] この変性処理に用いられるエチレンービニルアルコール共重合体においては、エチレン単位含有量は25～50モル%であることが好ましい。良好な耐屈曲性及び耐疲労性を得る観点からは、エチレン単位含有量は、より好適には30モル%以上であり、さらに好適には35モル%以上である。また、耐酸素透過性の観点からは、エチレン単位含有量は、より好適には48モル%以下であり、さらに好適には45モル%以下

である。エチレン単位含有量が25モル%未満の場合は耐屈曲性及び耐疲労性が悪化するおそれがある上、熔融成形性が悪化するおそれがある。また、50モル%を超えると耐酸素透過性が不足する場合がある。

さらに、前記エチレンービニルアルコール共重合体のケン化度は好ましくは90モル%以上であり、より好ましくは95モル%以上であり、さらに好ましくは98モル%以上であり、最適には99モル%以上である。ケン化度が90モル%未満では、耐酸素透過性及び積層体作製時の熱安定性が不十分となるおそれがある。

[0015] 変性処理は、前記の未変性エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して、エポキシ化合物を、好ましくは1～50質量部、より好ましくは2～40質量部、さらに好ましくは5～35質量部を反応させることにより行うことができる。この際、適当な溶媒を用いて、溶液中で反応させるのが有利である。

[0016] 溶液反応による変性処理法では、エチレンービニルアルコール共重合体の溶液に酸触媒あるいはアルカリ触媒存在下でエポキシ化合物を反応させることによって変性エチレンービニルアルコール共重合体を得られる。反応溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン等のエチレンービニルアルコール共重合体の良溶媒である極性非プロトン性溶媒が好ましい。反応触媒としては、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸及び三弗化ホウ素等の酸触媒や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ナトリウムメトキサイド等のアルカリ触媒が挙げられる。これらの内、酸触媒を用いることが好ましい。触媒量としては、エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対し、0.0001～10質量部程度が適当である。また、エチレンービニルアルコール共重合体及びエポキシ化合物を反応溶媒に溶解させ、加熱処理を行うことによっても変性エチレンービニルアルコール共重合体を製造することができる。

[0017] 変性処理に用いられるエポキシ化合物は特に制限はされないが、一価のエポキシ化合物であることが好ましい。二価以上のエポキシ化合物である場合、エチレンービニルアルコール共重合体との架橋反応が生じゲル、ブツ等の発生により積層体の品質が低下するおそれがある。変性エチレンービニルアルコール共重合体の製造の容

易性、耐酸素透過性、耐屈曲性及び耐疲労性の観点から、好ましい一価エポキシ化合物としてグリシドール及びエポキシプロパンが挙げられる。

[0018] <柔軟樹脂>

本発明の重荷重用ラジアルタイヤにおけるインナーライナーA層を構成する熱可塑性フィルムとして、マトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している樹脂組成物層であることが好ましい。柔軟樹脂は水酸基と反応する官能基を有し、23℃におけるヤング率が500MPa以下である樹脂が好ましい。

柔軟樹脂を分散させるマトリックス樹脂としては、前記エチレン含有量25～50モル％のエチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対し、エポキシ化合物1～50質量部反応させて得られる変性エチレンービニルアルコール共重合体が好ましい。上記変性エチレンービニルアルコール共重合体は、通常のエチレンービニルアルコール共重合体に比べて弾性率が低く、さらに、水酸基と反応する官能基を有し、上記物性を満たす柔軟樹脂を分散させることで弾性率をさらに低下させることができる。そのため、上記変性エチレンービニルアルコール共重合体からなるマトリックス中に柔軟樹脂を分散させてなる樹脂組成物は、弾性率が大幅に低下し、屈曲時の耐破断性が高く、また、クラックも発生し難い、マトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している樹脂組成物が好ましい。

[0019] 本発明の重荷重用ラジアルタイヤにおけるインナーライナーA層を構成する熱可塑性フィルムとして、マトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している樹脂組成物層であることが好ましい。

該マトリックスを構成する熱可塑性樹脂としては、ガスバリア性が良好で、適度の機械的強度を有するものであればよく、特に制限されずに、様々な樹脂フィルムを用いることができる。このような樹脂フィルムの素材としては、例えばポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体系樹脂、さらには熱可塑性ウレタン系エラストマーなどを挙げることができる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの素材を用いて作製された樹脂フィルムは、単層フィルムであっても良く、二層以上の多層フィルムであっても良い。

前記素材の中で、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂は、空気透過量が極めて低く、ガスバリア性に優れており、好ましい素材である。特に上述の変性エチレンービニルアルコール共重合体樹脂好ましい。

[0020] 柔軟樹脂は水酸基と反応する官能基を有し、23℃におけるヤング率が500MPa以下である樹脂が好ましい。

柔軟樹脂を分散させるマトリックス樹脂としては、前記エチレン含有量25～50モル%のエチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対し、エポキシ化合物1～50質量部反応させて得られる変性エチレンービニルアルコール共重合体が好ましい。上記変性エチレンービニルアルコール共重合体は、通常のエチレンービニルアルコール共重合体に比べて弾性率が低く、さらに、水酸基と反応する官能基を有し、上記物性を満たす柔軟樹脂を分散させることで弾性率をさらに低下させることができる。そのため、上記変性エチレンービニルアルコール共重合体からなるマトリックス中に柔軟樹脂を分散させてなる樹脂組成物は、弾性率が大幅に低下し、屈曲時の耐破断性が高く、また、クラックも発生し難い。

[0021] 上記変性エチレンービニルアルコール共重合体からなるマトリックス中に分散させる柔軟樹脂は、水酸基と反応する官能基を有し、23℃におけるヤング率が500MPa以下であり、水酸基と反応する官能基有することで変性エチレンービニルアルコール共重合体中に柔軟樹脂が均一に分散する。ここで、水酸基と反応する官能基としては、無水マレイン酸残基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。

かかる水酸基と反応する官能基を有する柔軟樹脂として、具体的には、無水マレイン酸変性水素添加スチレンーエチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体、無水マレイン酸変性超低密度ポリエチレン等が挙げられる。また柔軟樹脂の23℃におけるヤング率が500MPa以下であると、樹脂組成物の弾性率を低下させることができ、その結果耐屈曲性を向上させることができる。

[0022] 上記樹脂組成物は-20℃におけるヤング率が1500MPa以下であることが好ましい。-20℃におけるヤング率が1500MPa以下であると寒冷地で使用した際の耐久性を向上させることができる。

[0023] また、上記樹脂組成物における柔軟樹脂の含有率は、10～30質量%の範囲であ

ることが好ましい。柔軟樹脂の含有率を上記範囲にすることによってガスバリア性の低下を抑え、耐屈曲性を向上させることができる。

さらに、上記柔軟樹脂の変性エチレンービニルアルコール共重合体に分散している状態での平均粒径は、 $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒径が $2\mu\text{m}$ を超えると上記樹脂組成物からなる層の耐屈曲性を十分に改善できないおそれがあり、ガスバリア性の低下、延いてはタイヤの内圧保持性の悪化をもたらすことがある。なお、樹脂組成物中の柔軟樹脂の平均粒径は、例えば、サンプルを凍結し、該サンプルをマイクロームにより切片にして、透過電子顕微鏡(TEM)で観察することができる。

[0024] 上記樹脂組成物は、変性エチレンービニルアルコール共重合体と柔軟樹脂を混練して調整することができる。また、上記樹脂組成物は、インナーライナーの製造時フィルム状であることが好ましく、樹脂組成物からなる層は、熔融成形、好ましくはTダイ法、インフレーション法等の押出成形により、好ましくは $150\sim 270^{\circ}\text{C}$ の熔融温度でフィルムやシート等に成形さらインナーライナーとして使用される。

[0025] 上記樹脂組成物からなる層は、架橋されていることが好ましい。樹脂組成物からなる層が、架橋されていない場合、タイヤの加工工程でインナーライナーが著しく変形して不均一となり、インナーライナーのガスバリア性、耐屈曲性、耐疲労性が悪化することがある。

ここで、架橋方法としては、エネルギー線を照射する方法が好ましく、エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、 α 線、 γ 線等の電離放射線が挙げられ、これらの中でも電子線が特に好ましい。電子線の照射は、樹脂組成物をフィルムやシート等の成形体に加工した後に行うことが好ましい。ここで電子線の線量は、 $10\sim 60\text{Mrad}$ の範囲が好ましく、 $20\sim 50\text{Mrad}$ の範囲がさらに好ましい。電子線の線量が 10Mrad 未満では、架橋が進みにくく、一方、 60Mrad を越えると、成形体の劣化が進みやすくなる。

[0026] <熱可塑性ウレタン系エラストマー>

本発明の重荷重用ラジアルタイヤにおけるインナーライナーA層を構成する樹脂組成物からなるフィルムの表面層として、熱可塑性ウレタン系エラストマー層を含むものが好ましく、特に熱可塑性ウレタン系エラストマー層を含むと共に、前記変性エチレン

ービニルアルコール共重合体層を一層以上含む多層フィルムからなる層が好ましい。また、熱可塑性ウレタン系エラストマーは、耐水性とゴムに対する接着性に優れており、特に多層フィルムにおいて、外層部分に配置して使用することが好ましい。

このような多層フィルムの具体例としては、前記の変性エチレンービニルアルコール共重合体フィルム又はマトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している樹脂組成物フィルムの両面に、それぞれ熱可塑性ウレタン系エラストマーフィルムが積層された三層構造の多層フィルムを挙げることができる。

[0027] また、本発明の重荷重用ラジアルタイヤにおけるインナーライナーA層を構成する熱可塑性樹脂フィルムの前記熱可塑性ウレタン系エラストマー(以下、TPUと略記することがある。)は、分子中にウレタン基($-\text{NH}-\text{COO}-$)をもつエラストマーであり、(1)ポリオール(長鎖ジオール)、(2)ジイソシアネート、(3)短鎖ジオールの三成分の分子間反応によって生成する。ポリオールと短鎖ジオールは、ジイソシアネートと付加反応をして線状ポリウレタンを生成する。この中でポリオールはエラストマーの柔軟な部分(ソフトセグメント)になり、ジイソシアネートと短鎖ジオールは硬い部分(ハードセグメント)になる。TPUの性質は、原料の性状、重合条件、配合比によって左右され、この中でポリオールのタイプがTPUの性質に大きく影響する。基本的特性の多くは長鎖ジオールの種類で決定されるが、硬さはハードセグメントの割合で調整される。

種類としては、(イ)カプロラクトン型(カプロラクトンを開環して得られるポリラクトンエステルポリオール)、(ロ)アジピン酸型(=アジペート型) <アジピン酸とグリコールとのアジピン酸エステルポリオール>、(ハ)PTMG(ポリテトラメチレングリコール)型(=エーテル型) <テトラヒドロフランの開環重合で得られたポリテトラメチレングリコール>などがある。

[0028] 本発明において、インナーライナーA層を構成する樹脂フィルムの成形方法に特に制限はなく、単層フィルムの場合、従来公知の方法、例えば溶液流延法、溶融押出法、カレンダー法などを採用することができるが、これらの方法の中で、Tダイ法やインフレーションなどの溶融押出法が好適である。また、多層フィルムの場合は、共押出しによるラミネート法が好ましく用いられる。

本発明におけるインナーライナーA層を構成する樹脂フィルム層の厚さは、熱可塑性樹脂フィルムの積層体をインナーライナーとして用いる場合の薄ゲージ化の観点から、 $200\text{ }\mu\text{ m}$ 以下が好ましい。また、薄すぎるとインナーライナーA層をインナーライナーB層に例えば、接着剤層ケムロック6250(ロードコーポレーション社製)を介して接合した効果が十分に発揮されないおそれが生じる。したがって、インナーライナーA層の厚さの下限は $1\text{ }\mu\text{ m}$ 程度であり、より好ましい厚さは $10\sim 150\text{ }\mu\text{ m}$ 、さらに好ましい厚さは $20\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲である。

[0029] [インナーライナーB層]

本発明の重荷重用ラジアルタイヤにおいて、プライコーティングゴムとスチールコードとの接着を確保するために、所望によりインナーライナーB層をカーカスプライ層とインナーライナーA層との間に設けることができる。インナーライナーB層を構成するゴム状弾性体としては、ブチルゴム、ジエン系ゴム等が好適なものとして例示される。

インナーライナーB層にクラックが発生した後の、前記クラックの伸展を抑制する観点からは、ゴム状弾性体として、ブチルゴム及びジエン系ゴムを含む組成物を用いることが好ましい。当該インナーライナーB層におけるゴム成分中のブチル系ゴムの好ましい含有量は、耐酸素透過性の点から $70\sim 100$ 質量%であり、該ゴム成分中には、 $0\sim 50$ 質量%、好ましくは $0\sim 30$ 質量%の割合で、ジエン系ゴムを含有させることができる。インナーライナーB層としてかかる組成物を用いることにより、インナーライナーB層に微小なクラックが発生した場合においても酸素透過を良好に抑制することができる。

また、本発明重荷重用ラジアルタイヤ用のインナーライナーは上記樹脂組成物からなる層(インナーライナーA層)とインナーライナーB層との間に接着剤層を設けることもできる。なお、上記接着剤層に使用する接着剤としては、塩化ゴム・イソシアネート系の接着剤が挙げられる。

[0030] インナーライナーB層は、プライコーティングゴム及びインナーライナーA層に隣接する。通常、プライコーティングゴムにはブラスメッキされたスチールコードとの接着を確保するためにナフテン酸コバルトやステアリン酸コバルトなどの接着プロモーターと通常のゴム組成物に比べて多量の硫黄が配合されている。

インナーライナーB層を省略しプライコーティングゴムとマトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している樹脂組成物層であるコバルトや硫黄の配合されていないインナーライナーA層が隣接した場合、バッシュブレッド現象によりスチールコードがインナーライナーA層に近くなることによって部分的にプライコーティングゴムとスチールコードとの接着が低下する。そのような問題を避けるために、インナーライナーB層を設けることが好ましい。

[0031] 本発明に係わるインナーライナーB層のゴム状弾性体層の厚さは、通常50～2000 μm 範囲であることが好ましく、100～1000 μm 範囲であることがさらに好ましく、300～800 μm 範囲であることが特にこのましい。インナーライナーB層の厚さの合計が50 μm 未満ではその効果が十分発揮されず、樹脂組成物からなる層に破断・亀裂が生じた際の弊害を制御することが困難となり、タイヤの内圧保持性を十分に維持できないことがある。一方、2000 μm を越えると、タイヤ重量の低減効果が小さくなる。

[0032] 当該インナーライナーB層には、耐酸素透過性、耐低温クラック性及び耐屈曲疲労性などを向上させるために、前記ゴム成分以外に、無機充填剤を含有させることができる。無機充填剤としては、層状又は板状のものが好ましく、このようなものとしては、例えばカオリン、クレー、マイカ、長石、シリカ及びアルミナの含水複合体などが挙げられる。この無機充填剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部当たり、通常10～180質量部程度、好ましくは20～120質量部の範囲である。

また、未加硫ゴムの強度を向上させるなどの目的で、前記ゴム成分100質量部当たり、さらにカーボンブラック0～50質量部、好ましくは10～50質量部を含有させることができる。

[0033] 本発明に係わるインナーライナーB層のゴム状弾性体層の厚さは、通常200 μm 以上である。その上限は、インナーライナーとして用いる場合の薄ゲージ化を考慮するとタイヤサイズにより適宜決められる。

実施例

[0034] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各種の測定法は下記の方法に基づいておこなった。

＜インナーライナーA層[A～C]、フィルムインナーライナーA層[D～E]及び金属蒸着膜インナーライナー[F]の製造＞

第1表に記載の配合組成に基づいて、常法により混練り機を用いてインナーライナーA～C層を製造した。

また、樹脂フィルムDの変性エチレンービニルアルコール共重合体は特開2004－176048号公報の記載に基づいて、樹脂フィルムEのDVAは特開11－199713号公報及び金属蒸着膜FのAL蒸着膜はWO98／33668号パンフレットの記載に基づいて製造した。それぞれその代表例を示す。

[0035] [表1]

第1表

配合組成	A コントロール	B CaCO ₃	C クレー	D 変性EVOH	E DVA	F A1蒸着	フィルム1 樹脂組成物	フィルム2 樹脂組成物	フィルム3 樹脂組成物
フロモブチル	100	100	100	—	—	—	—	—	—
カーボンブラック (GPF)	60	40	40	—	—	—	—	—	—
炭酸カルシウム*1	—	30	—	—	—	—	—	—	—
カオリンクレー*2	—	—	20	—	—	—	—	—	—
オイル	15	7	7	—	—	—	—	—	—
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—	—
亜鉛華	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—	—
加硫促進剤DM	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—
硫黄	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—
変性EVOH	—	—	—	(注1)	—	—	—	—	—
DVA	—	—	—	—	(注2)	—	—	—	—
金属蒸着膜	—	—	—	—	(注3)	—	—	—	—
樹脂組成物	—	—	—	—	—	—	—	(注4)	—
P@ 20℃	2.40	1.20	1.20	0.001	0.19	測定不能	0.0031	0.0031	0.0052
P@ 20℃ INDEX (低ほど良)	100	50	50	0.042	7.9	測定不能	0.129	0.129	0.217

*1. 炭酸カルシウム、白石工業社製、商品名「Silver-W」、平均粒径約 $2\mu\text{m}$ 、扁平率 約3

*2. カオリンクレーJ. M. HUBER社製、商品名「POLYFILE DL」、平均粒径約 $10\mu\text{m}$ 、扁平率 約15%

注1. 製造例1, 2により得られた樹脂フィルムDを用いた。

注2. 製造例3により得られた樹脂フィルムEを用いた。

注3. 製造例4により得られた金属蒸着膜Fを用いた。

注4. 製造例5より得られた樹脂組成物1~3を用いた。

[0036] 製造例1 樹脂フィルムD

合成例1 変性エチレンービニルアルコール共重合体-1の製造

加圧反応槽に、エチレン含量44モル%、ケン化度99.9モル%のエチレンービニルアルコール共重合体(190℃、21.18N荷重下MFR:5.5g/10分)2質量部及びN-メチルー2-ピロリドン8質量部を仕込み、120℃で、2時間加熱攪拌することにより、エチレンービニルアルコール共重合体を完全に溶解させた。これにエポキシ化合物としてエポキシプロパン0.4質量部を添加後、160℃で4時間加熱した。加熱終了後、蒸留水100質量部に析出させ、多量の蒸留水で十分にN-メチルー2-ピロリドン及び未反応のエポキシプロパンを洗浄し、変性エチレンービニルアルコール共重合体を得た。さらに、得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体を粉碎機で粒子径2mm程度に細かくした後、再度多量の蒸留水で十分に洗浄した。洗浄後の粒子を8時間室温で真空乾燥した後、2軸押出機を用いて200℃で熔融し、ペレット化した。尚、得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体の23℃におけるヤング率は1300MPaであった。

[0037] (1) 23℃におけるヤング率の測定

東洋精機社製二軸押出し機によって、下記押し出し条件で製膜し、厚さ $20\mu\text{m}$ の単層フィルムを作製した。次に該フィルムを用いて、幅15mmの短冊状の試験片を作成し、23℃、50%RHの条件下で恒温室内に1週間放置した後、株式会社島津製作所製オートグラフ[AG-A500型]を用いてチャック間隔50mm、引張り速度50mm/分の条件で、23℃50RHにおける応力-歪曲線を測定し、応力-歪曲線の

初期傾きからヤング率を求めた。

スクリー:フルフライト

シリンダー、ダイ温度設定:C1/C2/C3/ダイ=200/200/200(°C)

[0038] (2) エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含量及びケン化度の測定

重水素化ジメチルスルホキシドを溶媒とした¹H-NMR測定[日立電子社製「JNM-GX-500型」を使用]で得られたスペクトルから算出値である。

[0039] (3) エチレンービニルアルコール共重合体のメルトフローレートの測定

上記メルトフローレート(MFR)の測定は、メルトインデクサーL244[宝工業株式会社製]の内径9.55mm、長さ162mmのシリンダーにサンプルを充填し、190°Cで溶融した後、重さ2160g、直径9.48mmのプランジャーを使用して均等に荷重をかけ、シリンダー中央に設けた径2.1mmのオリフィスより単位時間当たり押し出される樹脂量(g/10分)から求めた。

但し、エチレンービニルアルコール共重合体の融点が190°C付近あるいは190°Cを越える場合は2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190°Cに外挿して算出した値をメルトフロー(MFR)とした。

[0040] 製造例2 3層フィルムの作製

製造例1で得られた変性EVOHと、エラストマーとして熱可塑性ポリウレタン((株)クラレ製、クラミロン3190)とを使用し、2種3層共押出装置を用いて、下記共押出成形条件で3層フィルム(熱可塑性ポリウレタン層/変性EVOH層/熱可塑性ポリウレタン層)を作製した。各層の厚みは、変性EVOH層、熱可塑性ポリウレタン層ともに20 μmである。

共押出成形条件は以下のとおりである。

層構成:

熱可塑性ポリウレタン/変性EVOH/熱可塑性ポリウレタン

(厚み20/20/20、単位はμm)

各樹脂の押出温度:

C1/C2/C3/ダイ=170/170/220/220°C

各樹脂の押出機仕様:

熱可塑性ポリウレタン:

25mm ϕ 押出機 P25-18AC (大阪精機工作株式会社製)

変性EVOH:

20mm ϕ 押出機 ラボ機ME型CO-EXT (株式会社東洋精機製)

Tダイ仕様:

500mm幅2種3層用 (株式会社プラスチック工学研究所製)

冷却ロールの温度: 50°C

引き取り速度: 4m/分

[0041] 樹脂フィルムE

製造例3、熱可塑性エラストマーの製造

ゴム成分: Br-IPMS: EXXPRO 89-4 (エクソン化学製) 60質量部と加硫系: 亜鉛華0.3質量部、ステアリン酸亜鉛1.2質量部、ステアリン酸0.6質量部をバンバリーミキサーに投入し、約2分間混練し、120°Cで放出して加硫系入りエラストマー成分を調整し、ゴム用ペレタイザーでペレット化した。その後、エラストマー成分と樹脂成分N11(ナイロン11): リルサンBMN O (アトケム製)、8質量部、N6/661(ナイロン6/66共重合体): (東レ製) アミランCM6001、32質量部をドライブレンドし、2軸混練機に投入し、動的加硫して熱可塑性エラストマー組成物を作製した。この時の混練条件は、温度230°C、剪断速度1000s⁻¹で行なった。2軸混練によって作製された熱可塑性エラストマー組成物は、水冷した後、ペレット化して、次に単軸押出機でTダイを通して、厚さ100 μ mのフィルム化を実施した。

[0042] 金属蒸着膜F

製造例4、AL蒸着膜の製造

約30nmのアルミニウムで片面だけが被覆された厚さ12 μ mのPET(ポリエチレンテレフタレート)ポリエステル層から成り、RHONE-POULENCカンパニーによって市販されているCLARYL34.10フィルムが接着された厚さ0.6mmの天然ゴムを基材とした透過性支持材から成る「CLARYL」を用いた。本膜は支持体として天然ゴム層とポリエステル(PET)層を含む。

[0043] 合成例2 変性エチレンービニルアルコール共重合体-2の合成

エチレン含量44モル%、ケン化度99.9モル%のエチレンービニルアルコール共重合体(190°C、21.18N荷重下MFR:5.5g/10分)に替えてエチレン含量32モル%、ケン化度99.9%のエチレンービニルアルコール共重合体(190°C、21.18N荷重下MFR:7.0g/10分)を用いる以外は、上記合成例1と同様にして変性エチレンービニルアルコール共重合体を合成し、ペレット化した。なお、得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体は23°Cにおけるヤング率が1700MPaであった。

[0044] 合成例3 柔軟樹脂-1の合成

無水マレイン酸変性水素添加スチレンーエチレンースチレンブロック共重合体を公知の方法により合成し、ペレット化した。得られた無水マレイン酸変性水素添加スチレンーエチレンースチレンブロック共重合体は、23°Cにおけるヤング率が3MPa、スチレン含量が20%、無水マレイン酸量が0.3meq/gであった。

なお、23°Cにおけるヤング率は、上記変性エチレンービニルアルコール共重合体と同様の方法で測定した。

[0045] 合成例4 柔軟樹脂-2の合成

無水マレイン酸変性超低密度ポリエチレンを公知の方法により合成し、ペレット化した。得られた無水マレイン酸変性超低密度ポリエチレンは、23°Cにおけるヤング率が40MPa、無水マレイン酸量が0.04meq/gであった。

[0046] <樹脂組成物フィルム>

製造例5 樹脂組成物フィルム1~3の作製

合成例2で得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体-2と、合成例3、4で得られた柔軟樹脂とを二軸押し出し機で混練し、第2表に示す配合処方の樹脂組成物を得た。ここで、樹脂組成物中の柔軟樹脂の平均粒径は、得られた樹脂組成物の試料を凍結した後、該試料をマイクロームにより切片にして、透過電子顕微鏡で測定した。また、設定温度を-20°Cに変更する以外には、上記ヤング率の測定方法と同様にして、樹脂組成物の-20°Cのヤング率を測定した。測定結果を第2表に示す。

次に、得られた樹脂組成物と熱可塑性ウレタン(TPU)((株)クラレ製、クラミロン3190)とを使用し、2種3層共押出装置を用いて、下記共押出成形条件で3層フィルム(熱可塑性ポリウレタン層/樹脂組成物層/熱可塑性ポリウレタン層)又は(熱可塑性ポリウレタン層/変性EVOH層/熱可塑性ポリウレタン層)を作製した。各フィルムに使用した各層の厚みは、第2表に示す。

なお、フィルム4は変性エチレンービニルアルコール共重合体のみを使用した。共押出成形条件は以下のとおりである。

層構成:

熱可塑性ポリウレタン/変性EVOH/熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリウレタン/樹脂組成物/熱可塑性ポリウレタン

各樹脂の押出温度:

C1/C2/C3/ダイ=170/170/220/220℃

各樹脂の押出機仕様:

熱可塑性ポリウレタン:

25mm φ 押出機 P25-18AC(大阪精機工作株式会社製)

変性EVOH:

20mm φ 押出機 ラボ機ME型CO-EXT(株式会社東洋精機製)

Tダイ仕様:

500mm幅2種3層用 (株式会社プラスチック工学研究所製)

冷却ロールの温度:50℃

引き取り速度:4m/分

[0047] (4)耐屈曲性の評価

21cm×30cmカットされたフィルムを50枚作製し、それぞれのフィルムを0℃で7日間調湿した後、ASTM F 392-74に準拠して、理化学工業社製ゲルボフレックステスターを使用し屈曲回数50回、75回、100回、125回、150回、175回、200回、225回、250回、300回、400回、500回、600回、700回、800回、1000回、1500回屈曲させた後、ピンホール数を測定した。それぞれの屈曲回数において、測定を5回行い、その平均値をピンホール個数とした。屈曲回数を横軸に、ピンホール数

(N)を縦軸に取り、上記測定結果をプロットしピンホール数が1個のときの屈曲回数(N_{p1})を外挿により求め、有効数字2桁とした。但し1500回の屈曲でピンホールが観察されないフィルムについては、以降500回おきに屈曲回数を増やし、ピンホールがみられた屈曲回数を(N_{p1})とした。評価結果を第2表に示す。

[0048] [表2]

第2表

	樹脂組成物				酸素透過量 cm ³ ・cm/cm ² /sec・cmHg		各層の厚み [μm]	酸素透過量 cm ³ ・cm/cm ² ・sec・cmHg	耐屈曲性 <Npl> 屈曲回数
	組成	配合量 [質量%]	平均粒径 [μm]	-20℃での ヤング率 [MPa]	樹脂組成物層	TPU層			
フィルム1	合成例2	80	—	1160	3.1×10 ⁻¹³	4.6×10 ⁻¹¹	20/20/20	3.1×10 ⁻¹³	400
	合成例3	20	0.7	—	—	—	—	—	
フィルム2	合成例2	80	—	1170	3.1×10 ⁻¹³	4.6×10 ⁻¹¹	20/20/20	3.1×10 ⁻¹³	400
	合成例4	20	1.0	—	—	—	—	—	
フィルム3	合成例2	80	—	1160	8.8×10 ⁻¹³	4.6×10 ⁻¹¹	40/12/40	5.2×10 ⁻¹³	700
	合成例3	20	0.7	—	—	—	—	—	
フィルム4	合成例2	100	—	1450	2.7×10 ⁻¹³	4.6×10 ⁻¹¹	20/20/20	2.7×10 ⁻¹³	50

表2から変性エチレンービニルアルコール共重合体に柔軟樹脂を配合した樹脂組成物は耐屈曲性が大幅に改良されることが分かる。

[0049] 実施例1～27、比較例1～4

トラック・バス用重荷重ラジアルタイヤ、サイズ11R22.5を第3表～第5表の記載に従って、常法にて試作した。各例ごとにベルト層の枚数、ベルト角度について記載した。ベルトはカーカスコード側から順に1ベルト、2ベルト、3ベルト、4ベルトであることを示す。

ベルト傾斜角度の数値の前に付した符号Rは、コード、横方向溝が右上がり、Lは、コード、横方向溝が左上がりであることを示す。

(5) インナーライナーの酸素透過量の測定

作成したゴム、各フィルムを、20℃、65%RHにて五日間調湿した。該調湿済みのゴム、各フィルム2枚のサンプルを使用して、モダンコントロール社製MOCON OX-TRAN2/20型を用い、20℃-65%RH条件下でJIS K7126(等圧法)に記載の方法に準じて、酸素透過量を測定し、その平均値を求め、以下の式に基づいてP値を求めた。

$$P = \text{平均値(酸素透過量)} \times 10^{10}$$

(6) 製品ゲージ

タイヤカットセクションを作成後、周上5箇所を平均ゲージとして算出した。

(7) 劣化後のロングラン(LR)走行距離>

タイヤの事前劣化を酸素/空気=50%/50%、内圧900kPaにて2ヶ月間放置し、その後、空気100%充填、内圧900kPa、80Km/hでドラム走行させたときの故障に至る距離を指数化したもの。数値の大きいほうが耐劣化性に優れる。

(8) 走行成長率

内圧800kPa充填時、QCドラム3ステップ収量後のタイヤ成長比率(試験前及び試験後の半径成長比)

[0050] [表3]

第3表

		比較例					実施例								
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
I/L-A性能	I/L-A種	A	A	A	C	C	C	D	D	D	74M41	74M41	74M42	74M43	
	P@20℃	2.4	2.4	2.4	1.2	1.2	1.2	0.001	0.001	0.001	0.0031	0.0031	0.0031	0.0052	
	製品ゲージ(mm)	1.6	2.2	1.6	1.6	1.4	1.4	0.10	0.10	0.20	0.06	0.06	0.06	0.09	
	I/L-A性能	1.5	1.10	1.5	0.75	0.86	0.86	0.01	0.01	0.005	0.05	0.05	0.05	0.06	
交錯層距離	ベルト枚数	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	ベルト角度	1B	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	
		2B	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	
		3B	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	
		4B	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	
	I/L-B層ゲージ	1.6	1.6	0.8	0.8	1.0	0.8	1.0	0.8	0.8	1.6	0.8	0.8	0.8	
	フライインサート	0	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	
タイヤ性能	交錯層距離 (mm)	6.5	6.5	5.7	5.7	5.9	5.9	5.7	5.7	5.7	6.5	5.7	5.7	5.7	
	劣化後LR距離(INDEX)	100	105	90	103	104	104	110	108	120	134	130	130	120	
	走行成長率(INDEX)	100	90	105	93	93	95	85	90	85	85	85	85	87	
	タイヤ重量(INDEX)	100	102	97	97	98	98	95	93	93	95	94	94	94	
	RR(INDEX)	100	102	99	98	99	99	98	97	97	98	97	97	97	

[0051] [表4]

[0052] [表5]

第5表

比較例 1		比較例 4	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27
I/L-A 層 性能	I/L種	A	D	D	E	E	F	F
	P@20°C	2.4	0.001	0.001	0.19	0.19	測定不能	測定不能
	製品ゲージ (mm)	1.6	0.02	0.02	0.2	0.2	3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}
	I/L性能	1.50	0.05	0.05	0.95	0.95	測定不能	測定不能
交錯層	ベルト構造 (枚数)	4	4	3	4	3	4	3
	ベルト角度	1B	R52	R18	R52	R18	R52	R18
		2B	R18	L18	R18	L18	R18	L18
		3B	L18	L52	L18	L52	L18	L52
		4B	L18	—	L18	—	L18	—
	I/LB層ゲージ	(mm)	1.6	0.8	0.8	1.6	0.8	0.8
	プライインサート	(mm)	0	0	0	0.2	0	0
	交錯層迄の距離	(mm)	6.5	5.7	4.1	5.1	5.7	4.1
タイヤ性能	劣化後LR距離(INDEX)	100	130	120	105	103	150	140
	走行成長率(INDEX)	100	85	80	90	86	75	70
	タイヤ重量(INDEX)	100	93	92	94	99	95	93
	RR(INDEX)	100	97	94	97	99	97	94

第3表～第5表から次のようなことが分かる。

四層ベルトから三層ベルトに変更し交錯その距離Dが短くなってもP/Gの値を適正化し両者のバランスをとることによってタイヤ耐久性、軽量化、及び低燃費性に優れる重荷重ラジアルタイヤを得ることができる。インナーライナーA層に、変性エチレンービニルアルコール共重合体を含む樹脂フィルム、及びAL蒸着膜等を適用することによって、タイヤ耐久性、軽量化、及び低燃費性に優れる重荷重用ラジアルタイヤを提供することができる。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明は、タイヤ耐久性と軽量化を両立した重荷重用ラジアルタイヤを提供することができる共に、タイヤの低燃費性をも改善することができる。

請求の範囲

- [1] ビードコア、カーカスプライ層、インナーライナーA層、ベルト及びトレッドを備えるタイヤであって、下記関係式(I)

$$P/G \leq 1.00 \dots (I)$$

(式中、 P/G はインナーライナーA層の耐酸素透過性能を示し、 P は、インナーライナーA層の20°C、65%RHにおける酸素透過量($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) $\times 10^{10}$ で表される値、 G はインナーライナーA層の製品ゲージ(mm)を示す。)及び関係式(II)

$$D \leq 6.0 \dots (II)$$

(式中、 D は、インナーライナーA層のタイヤ径方向外側の界面からベルト交錯層の被覆ゴム界面までの距離(mm)を示す。)で表される関係を同時に満足することを特徴とする重荷重用ラジアルタイヤ。

- [2] 前記カーカスプライ層の内側にインナーライナーB層、最内層にインナーライナーA層を配設した請求項1に記載の重荷重用ラジアルタイヤ。
- [3] 前記インナーライナーA層の厚さが、4mm $\sim 1 \times 10^{-5}$ mmである請求項1又は2に記載の重荷重用タイヤ。
- [4] 下記関係式(III)

$$P/G \leq 0.50 \dots (III)$$

及び関係式(IV)

$$D \leq 5.2 \dots (IV)$$

で表される関係を同時に満足する請求項1に記載の重荷重用ラジアルタイヤ。

- [5] インナーライナーA層の20°C、65%RHにおける P 値が、0.03以下である請求項1～4のいずれかに記載の重荷重用ラジアルタイヤ。
- [6] インナーライナーA層が、エチレン含有量25～50モル%のエチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して、エポキシ化合物1～50重量部を反応させて得られる変性エチレンービニルアルコール共重合体からなる層を含む請求項1～5のいずれかに記載の重荷重用ラジアルタイヤ。
- [7] インナーライナーA層が、マトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している樹脂組成物

層を単層又は該樹脂組成物層を含む多層熱可塑性樹脂フィルム層である請求項1～6のいずれかに記載の重荷重用ラジアルタイヤ。

[8] 前記柔軟樹脂の23℃におけるヤング率が500MPa以下である請求項7に記載の重荷重用ラジアルタイヤ。

[9] 前記柔軟樹脂が、水酸基と反応する官能基を有する請求項7又は8に記載の重荷重用ラジアルタイヤ。

[10] 前記樹脂組成物の-20℃におけるヤング率が1500MPa以下である請求項1～9のいずれかに記載の重荷重用ラジアルタイヤ。

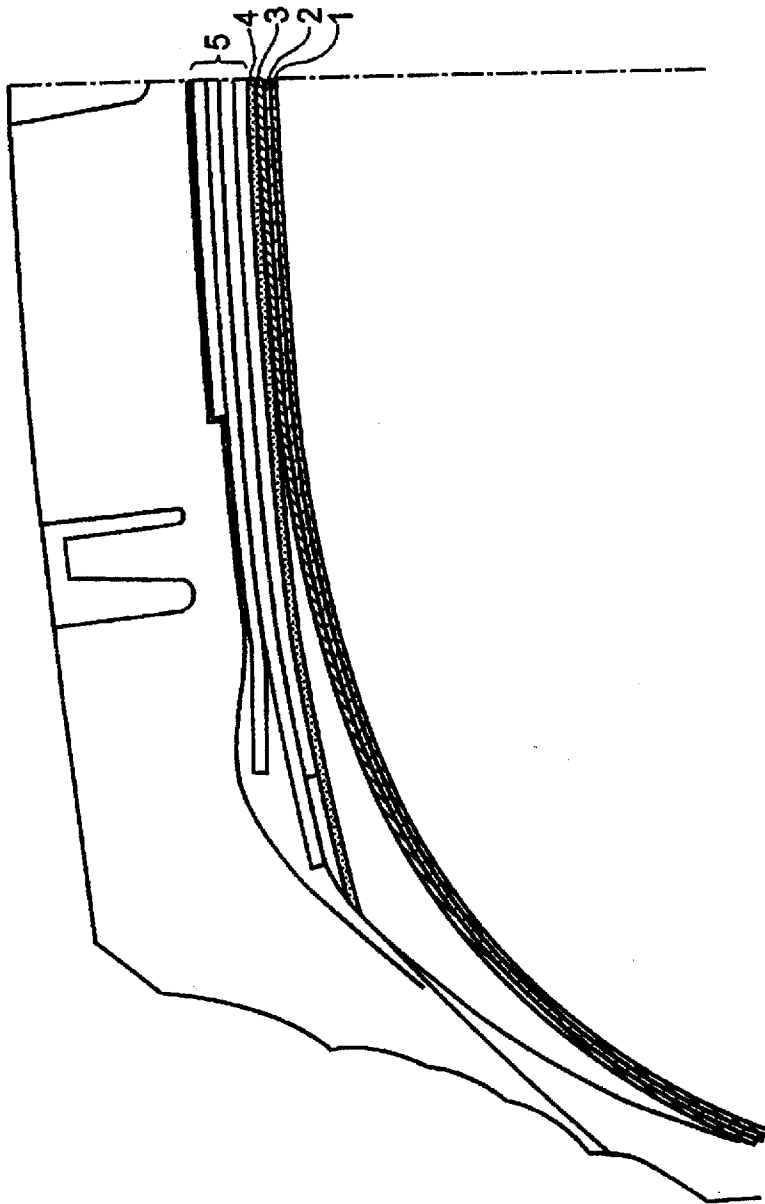
[11] 前記樹脂組成物における前記柔軟樹脂の含有率が10～30質量%であり、マトリックス樹脂中に分散している柔軟樹脂の平均粒径が2 μ m以下である請求項1～10のいずれかに記載の重荷重用ラジアルタイヤ。

[12] 前記樹脂組成物からなる層が架橋されている請求項1～11のいずれかに記載の重荷重用ラジアルタイヤ。

[13] インナーライナーA層を構成するマトリックス樹脂が、前記変性エチレンービニルアルコール共重合体からなる請求項7～12のいずれかに記載の重荷重用ラジアルタイヤ。

[14] 前記変性エチレンービニルアルコール共重合体からなる層又は前記樹脂組成物からなる層の表面層として熱可塑性ウレタン系エラストマーを用いる請求項1～13のいずれかに記載の重荷重用ラジアルタイヤ。

[図 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C5/14(2006.01) i, B60C9/08(2006.01) i, B60C9/18(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C5/14, B60C9/08, B60C9/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-117099 A (Bridgestone Corp.), 11 May, 2006 (11.05.06), Claims; Par. Nos. [0006], [0017], [0020] (Family: none)	1-14
Y	JP 2007-100003 A (Bridgestone Corp.), 19 April, 2007 (19.04.07), Claims; Par. Nos. [0009], [0039] to [0042]; drawings (Family: none)	1-14
Y	JP 2007-112000 A (Bridgestone Corp.), 10 May, 2007 (10.05.07), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	7-13

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 July, 2008 (04.07.08)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2008 (29.07.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059073

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2008/013183 A1 (Bridgestone Corp.), 31 January, 2008 (31.01.08), Full text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B60C5/14(2006.01)i, B60C9/08(2006.01)i, B60C9/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B60C5/14, B60C9/08, B60C9/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2006-117099 A（株式会社ブリヂストン）2006.05.11, 特許請求の範囲、段落【0006】、段落【0017】、段落【0020】 （ファミリーなし）	1-14
Y	JP 2007-100003 A（株式会社ブリヂストン）2007.04.19, 特許請求の範囲、段落【0009】、段落【0039】～段落【0042】、 図面 （ファミリーなし）	1-14

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

一宮 里枝

4 F

3 6 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2007-112000 A (株式会社ブリヂストン) 2007.05.10, 特許請求の範囲、段落【0014】 (ファミリーなし)	7-13
P, A	WO 2008/013183 A1 (株式会社ブリヂストン) 2008.01.31, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14