

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-46869

(P2010-46869A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.

B29D 30/08 (2006.01)

F1

B29D 30/08

テーマコード (参考)

4F212

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-212048 (P2008-212048)
 (22) 出願日 平成20年8月20日 (2008.8.20)

(71) 出願人 000006714
 横浜ゴム株式会社
 東京都港区新橋5丁目36番11号
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100105706
 弁理士 竹内 浩二
 (74) 代理人 100093665
 弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 空気入りタイヤ用インナーライナーとして用いられるナイロン樹脂系熱可塑性エラストマー組成物とゴム組成物との積層体における両組成物の接着性を改善する。

【解決手段】 ナイロン樹脂系熱可塑性エラストマー組成物と架橋剤を含まないゴム組成物との積層体を作製し、その積層体のゴム組成物面に架橋剤を噴霧や塗布などにより付着させ、タイヤの加硫工程においてその積層体のゴム組成物を架橋することを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連続相のポリアミド系樹脂および分散相のエラストマー成分からなる熱可塑性エラストマー組成物とゴム組成物との積層体をインナーライナーとして含み、前記ゴム組成物が最内面に配置された空気入りタイヤの製造方法であって、前記熱可塑性エラストマー組成物と架橋系を含まないゴム組成物との積層体を作製する工程、前記積層体を用いて未加硫タイヤを成形する工程、前記未加硫タイヤを成形する工程の前または後に前記ゴム組成物の表面に架橋系を付着させる工程、未加硫タイヤを加硫するとともに前記ゴム組成物を架橋する工程を含むことを特徴とする空気入りタイヤの製造方法。

【請求項 2】

前記架橋系を付着させる工程が、前記未加硫タイヤを成形する工程の後、前記未加硫タイヤを加硫するとともに前記ゴム組成物を架橋する工程の前であることを特徴とする請求項 1 に記載の空気入りタイヤの製造方法。

【請求項 3】

前記架橋系を付着させる工程において、離型剤の塗布を同時に行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の空気入りタイヤの製造方法。

【請求項 4】

架橋系の付着を噴霧または塗布により行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の空気入りタイヤの製造方法。

【請求項 5】

前記積層体が共押出によって作られることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の空気入りタイヤの製造方法。

【請求項 6】

前記積層体がゴム組成物を内側にしたインフレーション成形によって作られ、架橋剤を付着させる方法が成形中の円筒内面への噴霧であることを特徴とする請求項 5 に記載の空気入りタイヤの製造方法。

【請求項 7】

前記エラストマー成分が臭素化イソブチレンパラメチルスチレン共重合ゴムであることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の空気入りタイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気入りタイヤの製造方法、特に、熱可塑性エラストマー組成物とゴム組成物との積層体をインナーライナーとして含み、そのゴム組成物が最内面に配置された空気入りタイヤの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ナイロン系樹脂とブチル系ゴムの熱可塑性エラストマー組成物はよく知られており、それを空気入りタイヤ用インナーライナーに使用することも知られている（特許文献 1）。この熱可塑性エラストマー組成物にゴム組成物を積層して最内層に利用する構造体も知られている（特許文献 2）。

【0003】

【特許文献 1】特開 2007-030691 号公報

【特許文献 2】特開 2008-126437 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ナイロン樹脂が海である熱可塑性エラストマー組成物は汎用のゴム組成物とのタックおよび接着性が悪い問題がある。一方、積層体を使用する材料を共押出すると表面活性が高まること、酸化などの表面性状の変化がないことから接着性が良くなることが知られてい

10

20

30

40

50

る。しかし、ナイロンを使用した熱可塑性エラストマー組成物は一般にゴムの成形温度に比べて融点が高く、共押出するとゴム組成物が焼けてしまう問題があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、連続相のポリアミド系樹脂および分散相のエラストマー成分からなる熱可塑性エラストマー組成物とゴム組成物との積層体をインナーライナーとして含み、前記ゴム組成物が最内面に配置された空気入りタイヤの製造方法であって、前記熱可塑性エラストマー組成物と架橋系を含まないゴム組成物との積層体を作製する工程、前記積層体を用いて未加硫タイヤを成形する工程、前記未加硫タイヤを成形する工程の前または後に前記ゴム組成物の表面に架橋系を付着させる工程、未加硫タイヤを加硫するとともに前記ゴム組成物を架橋する工程を含むことを特徴とする。

10

【0006】

好ましくは、前記架橋系を付着させる工程が、前記未加硫タイヤを成形する工程の後、前記未加硫タイヤを加硫するとともに前記ゴム組成物を架橋する工程の前である。

好ましくは、前記架橋系を付着させる工程において、離型剤の塗布を同時に行う。

好ましくは、架橋系の付着を噴霧または塗布により行う。

【0007】

好ましくは、前記積層体が共押出によって作られる。

好ましくは、前記積層体がゴム組成物を内側にしたインフレーション成形によって作られ、架橋剤を付着させる方法が成形中の円筒内面への噴霧である。

20

【0008】

前記エラストマー成分は、好ましくは、臭素化イソブチレンパラメチルスチレン共重合ゴムである。

【発明の効果】

【0009】

架橋系を配合しないゴム組成物と熱可塑性エラストマー組成物とを積層した後、架橋系を噴霧や塗布などの方法によりゴム組成物表面に付着させ、タイヤの加硫工程でそのゴム組成物を架橋することによって、接着性が良好な架橋ゴム組成物と熱可塑性エラストマー組成物の積層体を得ることができる。この積層体は、空気入りタイヤにおいて、インナーライナーとして機能する。また、その積層体を構成する熱可塑性エラストマー組成物の層は空気透過防止層として機能し、その積層体を構成するゴム組成物の層は熱可塑性エラストマー組成物の層を保護するための層として機能する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の空気入りタイヤの製造方法に係る空気入りタイヤは、連続相のポリアミド系樹脂および分散相のエラストマー成分からなる熱可塑性エラストマー組成物とゴム組成物との積層体をインナーライナーとして含む。

【0011】

積層体を構成する熱可塑性エラストマー組成物は、連続相のポリアミド系樹脂およびエラストマー成分からなる。ポリアミド系樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6/66共重合体、ナイロン6/66/610共重合体、ナイロンMXD6、ナイロン6Tが挙げられるが、なかでもナイロン6、ナイロン6/66共重合体が好ましく使用される。エラストマー成分としては、ジエン系ゴム及びその水添物（たとえばNR、IR、エポキシ化天然ゴム、SBR、BR（高シスBR及び低シスBR）、NBR、水素化NBR、水素化SBR）、オレフィン系ゴム（たとえばエチレンプロピレンゴム（EPDM、EPM）、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム（M-EPM）、IIR、イソブチレンと芳香族ビニル又はジエン系モノマー共重合体、アクリルゴム（ACM）、アイオノマー）、含ハロゲンゴム（たとえば臭素化ブチルゴム（Br-IIR）、塩素化ブチルゴム（Cl-IIR）、臭素化イソブチレンパラメチルスチレン共重合ゴム（Br-IPMS）、

40

50

クロロプレンゴム（CR）、ヒドリンゴム（CHR、CHC）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CM）、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン（M-CM）、含イオウゴム（たとえばポリスルフィドゴム）、フッ素ゴム（たとえばビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム）、熱可塑性エラストマー（たとえばスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー）などを挙げることができ、好ましくは、臭素化イソブチレンパラメチルスチレン共重合ゴムである。

【0012】

本発明の方法は、熱可塑性エラストマー組成物と架橋系を含まないゴム組成物との積層体を作製する工程（以下単に「積層体作製工程」ともいう。）を含む。積層体を作製する方法としては、両組成物を共押出する方法、それぞれの組成物を製膜した後、両者を圧延により貼り合せる方法、一方の組成物を製膜した後、その上にもう1つの組成物を押し出圧延する方法などが挙げられるが、ゴム組成物を内側にしたインフレーション成形により共押出する方法が好ましい。共押出すると表面活性が高まること、酸化などの表面性状の変化がないことから接着性が良くなる。

【0013】

積層体の厚さは、一般にタイヤのインナーライナーに採用されている厚さであり、通常、0.1～1.3mmであり、好ましくは0.1～0.5mmである。積層体を構成する熱可塑性エラストマー組成物の層の厚さは、通常、0.01～0.3mmであり、好ましくは0.03～0.15mmである。積層体を構成するゴム組成物の層の厚さは、通常、0.1～1mmであり、好ましくは0.1～0.5mmである。

【0014】

この積層体は、少なくとも熱可塑性エラストマー組成物の層と架橋系を含まないゴム組成物の層を含むが、必要に応じてその他の層を含んでもよい。たとえば、ゴム組成物側に、ナイロン6等からなる離型用の層を含んでもよい。この離型用の層は、前記ゴム組成物の表面に架橋剤を付着させる工程の前には剥がされる。また、熱可塑性エラストマー組成物側に、接着剤の層を含んでもよい。接着剤の層は、熱可塑性エラストマー組成物側に貼り合せる部材と熱可塑性エラストマー組成物との接着を改善する。

【0015】

この工程に使用されるゴム組成物は、一般にタイヤの製造に使用されるゴム組成物から架橋剤（加硫剤）を除いたものが使用できる。たとえば、天然ゴムまたは合成ゴムに、カーボンブラック等の補強材、老化防止剤や軟化剤等の各種配合薬品を配合した組成物が使用できる。

【0016】

本発明の方法は、前記積層体を用いて未加硫タイヤを成形する工程（以下単に「タイヤ成形工程」ともいう。）を含む。未加硫タイヤを成形する方法は、たとえば、前記積層体をタイヤ成形用ドラムの上に配置し、その上に未加硫ゴムからなるカーカス層、ベルト層、トレッド層等の通常のタイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、タイヤ成形用ドラムを抜き去って未加硫タイヤを作製する。なお、前記積層体をタイヤ成形用ドラムの上に配置するときには、その積層体のゴム組成物面がタイヤ成形用ドラム側に来るように、配置する。

【0017】

本発明の方法は、前記ゴム組成物の表面に架橋系を付着させる工程（以下単に「架橋系付着工程」ともいう。）を含む。この工程は、タイヤ成形工程の前に行ってもよいし、タイヤ成形工程の後に行ってもよいし、積層体作製工程と同時に行ってもよい。架橋系を付着させる方法は、特に限定されないが、噴霧または塗布により行うのが好ましい。

【0018】

ここで使用する架橋系とは、ゴム組成物を架橋（加硫）するための架橋剤を含む系であ

10

20

30

40

50

る。架橋剤としては、硫黄、一塩化硫黄、セレン、テルル、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、リサージ・一酸化鉛、含硫黄有機化合物、ジチオカルバミン酸塩、オキシム類、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ジニトロソ化合物、変性フェノール樹脂、ポリアミン、有機化酸化物等が挙げられるが、なかでも硫黄が好ましい。また、架橋系は、架橋剤に加えて、架橋促進助剤や架橋促進剤を含んでもよい。また、噴霧により架橋系を付着させるときは、架橋系を水などの溶媒で希釈してもよい。

【0019】

架橋系の付着量は、後のタイヤ加硫工程において、積層体を構成するゴム組成物が架橋するのに十分な量であれば、特に限定されないが、たとえば、ゴム組成物の表面に噴霧または塗布する場合、0.001~0.05mmであり、好ましくは0.005~0.03mmである。

10

【0020】

本発明の方法は、未加硫タイヤを加硫するとともに前記ゴム組成物を架橋する工程（以下単に「タイヤ加硫工程」ともいう。）を含む。この工程は、他の3つの工程の後で行う。未加硫タイヤを加硫する方法は、一般にタイヤの製造に用いられる加硫方法を採用することができる。たとえば、未加硫タイヤを140~200℃の温度で5~60分間、熱処理することによって加硫することができる。この熱処理によって、前記積層体を構成するゴム組成物も同時に架橋する。なお、この明細書では、加硫と架橋は同じ意味で用いる。

【実施例】

【0021】

20

熱可塑性エラストマー組成物として、次の組成物を用いた。

ExxonTM MDX 89-4（エクソンモービルケミカル社（ExxonMobile Chemical Company）） 100質量部

亜鉛華（正同化学工業株式会社、亜鉛華3号） 0.15質量部

ステアリン酸（日油株式会社、ビーズステアリン酸） 0.6質量部

ステアリン酸亜鉛（堺化学工業株式会社） 0.3質量部

ナイロン6/66（宇部興産株式会社、UBEナイロン5033B） 45質量部

ナイロン6（宇部興産株式会社、UBEナイロン1030B） 18質量部

ブチルベンゼンスルホンアミド（大八化学工業株式会社、BM-4） 27質量部

マレイン酸変性エチレンエチルアクリレート（三井・デュポンポリケミカル株式会社、HPR AR201） 10質量部

30

【0022】

ゴム組成物として、次の組成物を用いた。

天然ゴム（TSR20） 80質量部

エポキシ化天然ゴム（Rubber Research Institute of Malaysia、ENR50） 70質量部

GPFカーボン（新日化カーボン株式会社、HTC#G） 50質量部

アロマオイル（三共油化工業株式会社、A-OMIX） 10質量部

テルペン樹脂（ヤスハラケミカル株式会社、YSレジンD105） 10質量部

亜鉛華（正同化学工業株式会社、亜鉛華3号） 3質量部

40

ステアリン酸（日油株式会社、ビーズステアリン酸） 1.5質量部

2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体RD（大内新興化学工業製老化防止剤、ノクラック224） 1質量部

N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（FLEXSYS社製酸化防止剤、SANTOFLEX 6PPD） 1質量部

【0023】

接着剤として、次の組成物を用いた。

エポキシ変性スチレンブタジエンスチレン（ダイセル化学工業株式会社、エポフレンドAT501） 100質量部

テルペン樹脂（ヤスハラケミカル株式会社、YSレジンD105） 60質量部

50

亜鉛華（正同化学工業株式会社、亜鉛華 3 号） 5 質量部

ステアリン酸（日油株式会社、ビーズステアリン酸） 1 質量部

テトラキス（2-エチルヘキシル）チウラムジスルフィド（大内新興化学工業株式会社、ノクセラー T O T - N） 5 質量部

【0024】

架橋剤 1 として、次の組成物を用いた。

N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（FLEXSYS 社製促進剤、Santocure TBBS） 1.2 質量部

硫黄（細井化学工業株式会社、油処理硫黄） 3 質量部

【0025】

架橋剤 2（含離型剤）として、次の組成物を用いた。

水（水道水） 35 質量%

離型剤（松本油脂製菓株式会社、RA-201P） 35 質量%

N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（FLEXSYS 社製促進剤、Santocure TBBS） 7 質量%

硫黄（細井化学工業株式会社、油処理硫黄） 21 質量%

GPFカーボン（新日化カーボン株式会社、HTC#G） 2 質量%

【0026】

接着試験は、次の方法で行なった。

195/65R15のタイヤ（リム15×6JJ）を作製後、積層体表面のゴム部にラジアル方向に長さ10mmのナイフカット傷を入れた。各試験タイヤをリムサイズ15×6JJリムに装着した後、空気圧140kPa、初期温度25℃、荷重6.1kNの条件にて、直径1707mmのドラム上を速度80km/hで最大走行距離10000kmまで走行させた。走行後試験タイヤをリムからはずし、内面のカット傷成長を測定した。カット傷からの剥離進行が10mmまでのものを良好とし、それ以上を不良とした。

【0027】

実施例 1

6層円筒ダイを用い、最内層からナイロン6、上記のゴム組成物、上記の熱可塑性エラストマー組成物、上記の接着剤の4層円筒状積層体を作製した（6層円筒ダイの4層のみを使用）。温度は最内層から250℃、ブランク、160℃、ブランク、230℃、150℃であり、厚みは最内層から約0.03mm、0.1mm、0.1mm、0.03mmであった。積層体を成形ドラムにセットし、通常の成形方法で他の部材を積層して未加硫タイヤを作製したのち、最内面のナイロン6を剥がした。次に、上記の架橋剤2（離型剤を含む架橋剤）をゴム組成物面に噴霧し、加硫機にて180℃、10分加硫して加硫タイヤを作製した。架橋剤および離型剤の厚みは合計約0.01mmであった。タイヤの製造は良好であり、接着試験の結果は剥がれなしであった。

【0028】

実施例 2

2層円筒ダイを用い、最内層から上記のゴム組成物、上記の熱可塑性エラストマー組成物の2層円筒状積層体を作製した。温度は最内層から160℃、230℃であり、厚みは最内層から0.1mm、0.1mmであった。円筒成形時、内部に上記の架橋剤2（離型剤を含む架橋剤）を噴霧し、ゴム組成物に付着させた。架橋剤および離型剤の厚みは合計約0.01mmであった。作製した積層体を成形ドラムにセットし、熱可塑性エラストマー組成物の表面にトルエンで溶いた上記の接着剤を塗布し、トルエン揮発後に通常の成形方法で他の部材を積層して未加硫タイヤを作製し、続いて加硫機にて180℃、10分加硫して加硫タイヤを作製した。タイヤの製造は良好であり、接着試験の結果は剥がれなしであった。

【0029】

実施例 3

2層円筒ダイを用い、上記の熱可塑性エラストマー組成物の円筒状物を作製した（2層

10

20

30

40

50

円筒ダイの1層のみを使用)。温度は230℃であり、厚みは0.1mmであった。上記のゴム組成物を通常のゴム押出機で約120℃で押出し、ロールにて厚さ0.1mmに圧延した。圧延と同時にゴム組成物を、折り畳んだ円筒状熱可塑性エラストマー組成物に貼合わせることを表裏繰り返して、折り畳んだ熱可塑性エラストマー組成物の表裏にゴム組成物を貼り、熱可塑性エラストマー組成物とゴム組成物の積層体を作製した。次にこれを内外層ひっくり返して成形ドラムにセットし、熱可塑性エラストマー組成物の表面にトルエンで溶いた上記の接着剤を塗布し、トルエン揮発後に通常の成形方法で他の部材を積層して未加硫タイヤを作製した。未加硫タイヤの内面に上記の架橋剤2(離型剤を含む架橋剤)を塗布し、続いて加硫機にて180℃、10分加硫して加硫タイヤを作製した。架橋剤および離型剤の厚みは合計約0.01mmであった。タイヤの製造は良好であり、接着試験の結果は5mm剥がれであった。

10

【0030】

比較例1

2層円筒ダイを用い、上記の熱可塑性エラストマー組成物の円筒状物を作製した(2層円筒ダイの1層のみを使用)。温度は230℃であり、厚みは0.1mmであった。上記のゴム組成物を通常のゴム押出機で約120℃で押出し、ロールにて厚さ0.1mmに圧延した。圧延と同時にゴム組成物を、折り畳んだ円筒状熱可塑性エラストマー組成物に貼合わせることを表裏繰り返して、折り畳んだ円筒状熱可塑性エラストマー組成物の表裏にゴム組成物を貼り、熱可塑性エラストマー組成物とゴム組成物の積層体を作製した。次にこれを内外層ひっくり返して成形ドラムにセットし、熱可塑性エラストマー組成物の表面にトルエンで溶いた上記の接着剤を塗布し、トルエン揮発後に通常の成形方法で他の部材を積層して未加硫タイヤを作製した。未加硫タイヤの内面に離型剤を塗布し、その後加硫機にて180℃、10分加硫して加硫タイヤを作製した。この方法では、タイヤ加硫後、ブラダーにゴムが付着するなど、ゴムの一部が欠落した。タイヤの最内面に配置するゴム組成物の表面に架橋剤を付着させないと、タイヤが良好に製造できないことが分かる。また、接着試験の結果、100mm以上の大きな剥がれが発生し、剥離したゴムが剥がれ落ちていた。

20

【0031】

比較例2

上記のゴム組成物100質量部に上記の架橋剤1を4.2質量部(N-tert-ブチルー2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド1.2質量部、硫黄3質量部)配合して架橋剤入りゴム組成物を調製した。6層円筒ダイを用い、最内層からナイロン6、架橋剤入りゴム組成物、上記の熱可塑性エラストマー組成物、上記の接着剤の4層円筒状積層体を作製しようとした(6層円筒ダイの4層のみを使用)(温度は最内層から250℃、ブランク、160℃、ブランク、230℃、150℃)が、架橋剤入りゴム組成物の表面が焼けて円筒ダイに詰まり、積層体の成形は不可能であった。

30

フロントページの続き

(72)発明者 原 祐一

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

Fターム(参考) 4F212 AA29A AA45E AH20 VA07 VA10 VC32 VD02 VD20 VD22 VL27