



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103842165 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201280049273.4

(22)申请日 2012.07.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103842165 A

(43)申请公布日 2014.06.04

(30)优先权数据

2011-219824 2011.10.04 JP

2011-231680 2011.10.21 JP

2011-234798 2011.10.26 JP

2011-245507 2011.11.09 JP

2011-255133 2011.11.22 JP

2011-260390 2011.11.29 JP

2012-067250 2012.03.23 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/069157 2012.07.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/051325 JA 2013.04.11

(73)专利权人 住友橡胶工业株式会社

地址 日本国兵库县神户市中央区胁浜町3
丁目6番9号

(72)发明人 井本洋二 杉本睦树

(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

代理人 杜娟

(51)Int.Cl.

B29D 30/30(2006.01)

B60C 5/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 101823409 A, 2010.09.08,

CN 102009511 A, 2011.04.13,

JP 特开2010-5986 A, 2010.01.14,

CN 102010561 A, 2011.04.13,

审查员 王芳

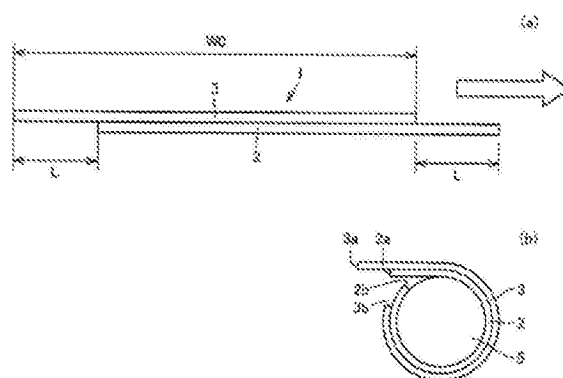
权利要求书6页 说明书89页 附图5页

(54)发明名称

充气轮胎的制造方法

(57)摘要

充气轮胎的制造方法中,生胎的成形具有如下工序(a)内衬层(2)的宽度方向的端部(2a,2b)和未硫化橡胶薄片(3)的宽度方向端部(3a,3b)在宽度方向上相互间以50mm~500mm错开地贴合制造积层体的组装工程,(b)将所述积层体切断为与转鼓(5)宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片(4)的裁剪工序,和(c)以其裁截面沿转鼓(5)的圆周方向、内衬层(2)为内侧的方式,将所述裁剪薄片(4)绕转鼓(5)整个圆周卷绕,内衬层(2)的端部(2a,2b)与未硫化橡胶薄片(3)的端部(3a,3b)的位置以一定距离地错开地接合的接合工序。



1. 一种充气轮胎的制造方法,其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,生胎的成形具有以下工序:

(a)准备未硫化橡胶薄片和具有比所述未硫化橡胶薄片更宽的宽度的内衬层,以所述未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部位于所述内衬层的宽度方向两端部的内侧的方式,将所述内衬层的宽度方向端部和所述未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互间错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

(b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

(c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整个圆周卷绕,以所述内衬层的宽度方向的两端部重合的方式进行接合的接合工序;在所述接合工序中,使用未硫化橡胶薄片接合未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部;

所述内衬层是第1层和第2层的积层体,所述第1层是厚度为0.05mm~0.6mm的聚合物组合物,所述聚合物组合物中,相对于含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物60~99质量%和分子链含有聚酰胺的肖氏D硬度70以下的聚酰胺系聚合物1~40质量%的热塑性弹性体混合物100质量份,含有0.1~50质量份的有机化处理粘土矿物,

所述第2层配置于未硫化橡胶薄片一侧、由热塑性弹性体组合物形成,厚度为0.01mm~0.3mm。

2. 根据权利要求1所述的充气轮胎的制造方法,所述第2层是含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物中的至少任意一种的热塑性弹性体组合物。

3. 根据权利要求1或2所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层的热塑性弹性体混合物的聚合物成分中含有15~30质量%的乙烯-乙烯醇共聚物。

4. 根据权利要求1或2所述的充气轮胎的制造方法,所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物含有苯乙烯成分10~30质量%。

5. 根据权利要求1或2所述的充气轮胎的制造方法,所述聚酰胺系聚合物为由聚酰胺成分和聚醚成分形成的嵌段共聚物。

6. 根据权利要求1或2所述的充气轮胎的制造方法,所述未硫化橡胶薄片为胎体帘布层。

7. 一种充气轮胎的制造方法,其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,生胎的成形具有以下工序:

(a)准备未硫化橡胶薄片和具有比所述未硫化橡胶薄片更宽的宽度的内衬层,以所述未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部位于所述内衬层的宽度方向两端部的内侧的方式,将所述内衬层的宽度方向端部和所述未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互间错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

(b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

(c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整个圆周卷绕,以所述内衬层的宽度方向的两端部重合的方式进行接合的接合工序,在所述接合工序中,使用未硫化橡胶薄片接合未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部;

所述内衬层由厚度为0.05mm以上0.6mm以下的第1层,和配置于未硫化橡胶薄片一侧、由热塑性弹性体组合物形成的厚度为0.01mm~0.3mm的第2层的积层体形成,所述第1层含

有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物60质量%以上99.5质量%以下和由碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物0.5质量%以上40质量%以下。

8.根据权利要求7所述的充气轮胎的制造方法,所述第2层具有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物中的至少任意一种,其厚度为0.01mm以上0.3mm以下,含有聚合物成分的0.5质量%以上40质量%以下的由碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物。

9.根据权利要求7所述的充气轮胎的制造方法,所述由碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物为聚丁烯及聚异丁烯中的至少任意一种。

10.根据权利要求8或9所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层、所述第2层中所含有的所述由碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物,满足如下条件中的至少一项:数均分子量300以上3000以下,重均分子量700以上100,000以下,及粘均分子量20,000以上70,000以下。

11.根据权利要求7~9中任意一项所述的充气轮胎的制造方法,所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为5万以上40万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。

12.根据权利要求8所述的充气轮胎的制造方法,所述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为10万以上29万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。

13.根据权利要求8所述的充气轮胎的制造方法,所述苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物为直链状,重均分子量为4万以上12万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上35质量%以下。

14.一种充气轮胎的制造方法,其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,生胎的成形具有以下工序:

(a)准备未硫化橡胶薄片和具有比所述未硫化橡胶薄片更宽的宽度的内衬层,以所述未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部位于所述内衬层的宽度方向两端部的内侧的方式,将所述内衬层的宽度方向端部和所述未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互间错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

(b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

(c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整个圆周卷绕,以所述内衬层的宽度方向的两端部重合的方式进行接合的接合工序;在所述接合工序中,使用未硫化橡胶薄片接合未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部;

所述内衬层包含相对于聚合物成分100质量份,还含有硫0.1质量份以上5质量份以下的聚合物薄片,该聚合物成分中含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物,以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分。

15.根据权利要求14所述的充气轮胎的制造方法,所述聚合物薄片,相对于聚合物成分100质量份,进一步地含有硬脂酸1质量份以上5质量份以下、氧化锌0.1质量份以上8质量份以下、防老剂0.1质量份以上5质量份以下及硫化促进剂0.1质量份以上5质量份以下。

16.根据权利要求14所述的充气轮胎的制造方法,所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段

共聚物的重均分子量为5万以上40万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。

17.根据权利要求14~16中任意一项所述的充气轮胎的制造方法,所述内衬层是由相对于聚合物成分100质量份,还含有硫0.1质量份以上5质量份以下的聚合物组合物形成的聚合物薄片第1层,以及由相对于热塑性弹性体100质量份,还含有硫0.1质量份以上5质量份以下的热塑性树脂组合物形成的第2层的积层体,

所述聚合物薄片第1层的聚合物成分中,含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物,以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分。

18.根据权利要求17所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层的聚合物组合物中,相对于聚合物成分100质量份,进一步地含有硬脂酸1质量份以上5质量份以下、氧化锌0.1质量份以上8质量份以下、防老剂0.1质量份以上5质量份以下及硫化促进剂0.1质量份以上5质量份以下。

19.根据权利要求17所述的充气轮胎的制造方法,所述热塑性弹性体是从苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯·丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯·乙炔·丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯·丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物及它们的环氧改性热塑性弹性体形成的组中所选择的至少1种。

20.根据权利要求17所述的充气轮胎的制造方法,所述第2层具有热塑性弹性体含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的SIS层、含有苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物的SIB层、及含有环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的环氧化SBS层中的至少任意一种。

21.根据权利要求14所述的充气轮胎的制造方法,所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为5万以上40万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。

22.根据权利要求20所述的充气轮胎的制造方法,所述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为10万以上29万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。

23.根据权利要求20所述的充气轮胎的制造方法,所述苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物为直链状,重均分子量为4万以上12万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上35质量%以下。

24.一种充气轮胎的制造方法,其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,轮胎的成形具有以下工序:

(a)准备未硫化橡胶薄片和具有比所述未硫化橡胶薄片更宽的宽度的内衬层,以所述未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部位于所述内衬层的宽度方向两端部的内侧的方式,将所述内衬层的宽度方向端部和所述未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互交错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

(b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

(c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整

个圆周卷绕,以所述内衬层的宽度方向的两端部重合的方式进行接合的接合工序;在所述接合工序中,使用未硫化橡胶薄片接合未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部;

所述内衬层由配置于轮胎内侧的第1层和配置为与胎体帘布层的橡胶层相接的第2层构成,所述第1层是以苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物为主体的热塑性弹性体组合物,所述第2层是苯乙烯系热塑性弹性体组合物,

(1)所述第1层及第2层的至少任意一层的热塑性弹性体组合物为相对于热塑性弹性体成分100质量份,含有增粘剂0.1~100质量份,或

(2)所述第2层含有热塑性弹性体成分的10~80质量%的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物。

25.根据权利要求24所述的充气轮胎的制造方法,所述增粘剂的重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$,软化点为 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 的范围。

26.根据权利要求24所述的充气轮胎的制造方法,所述第2层为含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物的至少任意一种的热塑性弹性体组合物。

27.根据权利要求24所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层的厚度为 $0.05\text{mm} \sim 0.6\text{mm}$,第2层的厚度为 $0.01\text{mm} \sim 0.3\text{mm}$ 。

28.根据权利要求24~27中任意一项所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层、所述第2层中所含有的所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为5万以上40万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。

29.根据权利要求26所述的充气轮胎的制造方法,所述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为10万以上29万以下,且苯乙烯单元含量10质量%以上30质量%以下。

30.根据权利要求26所述的充气轮胎的制造方法,所述苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物为直链状,重均分子量为4万以上12万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上35质量%以下。

31.一种充气轮胎的制造方法,其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,生胎的成形具有以下工序:

(a)准备未硫化橡胶薄片和具有比所述未硫化橡胶薄片更宽的宽度的内衬层,以所述未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部位于所述内衬层的宽度方向两端部的内侧的方式,将所述内衬层的宽度方向端部和所述未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互交错开 $50\text{mm} \sim 500\text{mm}$ 地贴合,制造积层体的组装工序,

(b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

(c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整个圆周卷绕,以所述内衬层的宽度方向的两端部重合的方式进行接合的接合工序;在所述接合工序中,使用未硫化橡胶薄片接合未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部;

所述内衬层由配置于轮胎内侧的第1层和配置为与所述未硫化橡胶薄片相接的第2层的复合层构成,

所述第1层及所述第2层的至少任意一层由含有异丁烯系改性共聚物的弹性体组合物所形成,所述异丁烯系改性共聚物由以异丁烯为主体的聚合物嵌段(A)和以芳香族乙烯基

系化合物为主体的聚合物嵌段(B)形成,其至少一个嵌段含有 β -蒎烯。

32.根据权利要求31所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层的弹性体组合物含有弹性体成分总体的10~100质量%的异丁烯系改性共聚物。

33.根据权利要求31所述的充气轮胎的制造方法,所述第2层的弹性体组合物含有弹性体成分总体的5~80质量%的异丁烯系改性共聚物。

34.根据权利要求31所述的充气轮胎的制造方法,所述异丁烯系改性共聚物中的 β -蒎烯含量为0.5~25质量%。

35.根据权利要求31所述的充气轮胎的制造方法,所述异丁烯系改性共聚物的重均分子量为30,000~400,000,分子量分布 M_w/M_n 的数值为1.3以下。

36.根据权利要求31所述的充气轮胎的制造方法,所述异丁烯系改性共聚物在苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、或者苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物的苯乙烯嵌段中含有 β -蒎烯。

37.一种充气轮胎的制造方法,其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,轮胎的成形具有以下工序:

(a)准备未硫化橡胶薄片和具有比所述未硫化橡胶薄片更宽的宽度的内衬层,以所述未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部位于所述内衬层的宽度方向两端部的内侧的方式,将所述内衬层的宽度方向端部和所述未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互交错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

(b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

(c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整个圆周卷绕,以所述内衬层的宽度方向的两端部重合的方式进行接合的接合工序;在所述接合工序中,使用未硫化橡胶薄片接合未硫化橡胶薄片的宽度方向的两端部;

所述内衬层由配置于轮胎内侧的第1层和配置为与所述未硫化橡胶薄片相接的第2层的复合层构成,

所述第1层是由含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物的苯乙烯嵌段部分经具有不饱和键的酰氯或酸酐改性的SIBS改性共聚物的弹性体组合物形成,厚度0.05mm~0.6mm,所述第2层是由含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物的至少任意一种的弹性体组合物形成,厚度0.01mm~0.3mm。

38.根据权利要求37所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层中的SIBS改性共聚物的混合量为弹性体成分的10质量%~100质量%的范围。

39.根据权利要求37所述的充气轮胎的制造方法,所述第2层含有SIBS改性共聚物,其混合量为热塑性弹性体成分的5质量%~80质量%的范围。

40.根据权利要求37所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层是苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物和SIBS改性共聚物的混合物。

41.根据权利要求37所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层及第2层的任意一层混合有增粘剂。

42.根据权利要求37所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层及第2层的任意一层混合有弹性体成分的5~75质量%的橡胶成分。

43.根据权利要求37所述的充气轮胎的制造方法,所述第1层中相对于弹性体成分100

质量份,混合0.5质量份~40质量份的紫外线吸收剂或抗氧化剂中的至少任意一种。

充气轮胎的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种充气轮胎的制造方法、特别地是一种内衬层的成形方法,涉及包括制造胎体帘布层等未硫化橡胶薄片和内衬层的积层体而成形生胎的工序的充气轮胎的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,出于对汽车低油耗化的强烈社会需要,人们谋求轮胎的轻量化;在轮胎部件中,对于设置在轮胎内部、具有减少空气从充气轮胎内部向外部的泄漏量的功能的空气遮断层(内衬层),也谋求其轻量化。

[0003] 目前,空气遮断层用橡胶组合物通过使用例如含有丁基橡胶70~100质量%以及天然橡胶30~0质量%的以丁基橡胶为主体的橡胶配方,来提高轮胎的耐空气透过性。此外,以丁基橡胶为主体的橡胶配方中除丁烯以外大约含有1质量%的异戊二烯,其与硫、硫化促进剂、氧化锌相互配合,使与邻接橡胶层的分子间的共交联成为可能。所述丁基系橡胶以通常配方的话,在轿车用轮胎中必须有0.6~1.0mm左右的厚度,在卡车、大客车用轮胎中必须有1.0~2.0mm左右的厚度,但为了谋求的轮胎的轻量化,需要一种耐空气透过性比丁基系橡胶更优良、可使空气遮断层的厚度更薄的聚合物。

[0004] 充气轮胎的生胎成形中,通常是如图7所示,在转鼓5A上成形内衬层P时,在传送带上纵向方向的两端边缘位置一致地将内衬层膜P2预先贴附于未硫化内衬层橡胶P1上,以该积层体的内衬层膜P2作为内侧,在带束上环绕其整个圆周卷绕,积层体的两端部在圆周的一处重叠形成接合部PJ,然后,使用压辊挤压该积层体的接合部PJ以排出空气。

[0005] 该技术的话,内衬层膜P2和未硫化内衬层橡胶P1在转鼓上进行卷绕时,因其纵向方向的两端边缘位置一致地进行预先贴附,其积层体的两端部在转鼓上的重叠接合时,转鼓5A上的圆周上形成的接合部PJ的厚度必然变厚。因此即使对接合部PJ使用压辊,接合部PJ之间仍然有空气残留,该残留空气经生胎的硫化成型而膨胀的话,积层体P的接合部PJ可能会发生剥离。

[0006] 此外,该技术中因为积层体P的端部在转鼓5A的圆周上的一处形成接合部,成形的生胎的内衬层的接合部发生剥离时,会导致邻接的胎体帘布层的损伤。

[0007] 传统技术中,为实现充气轮胎的轻量化,提出在内衬层使用热塑性弹性体。但是,厚度薄于丁基系橡胶的内衬层并具有高耐空气透过性的材料,其与邻接内衬层的隔离橡胶和胎体帘布层橡胶等的硫化粘合力比丁基橡胶的内衬层更差。

[0008] 特别地,内衬层的接合部中粘合力弱的话,行驶中接合部发生剥离轮胎内压降低,导致发生爆胎。此外,因为所述接合部为在内侧有其他部件露出的构造,成为空气泄漏的通路,轮胎内压容易发生降低。

[0009] 日本专利特开2009-208444号公报(专利文献1)公开了将内衬层膜和未硫化橡胶薄片以延展方向的两端相互错开的状态贴附,在转鼓上卷绕该粘附体成形未硫化轮胎的技术。

[0010] 但是,为了使延展方向的两端相互交错开,将部件逐个分别切为一定尺寸,因为每个都必须错开地相互贴合,生产率有降低的可能。此外由于贴合方法,产生精度恶化、膜间积蓄有空气引起的轮胎硫化时发生损伤的问题。

[0011] 日本专利特开2007-291256号公报(专利文献2)中,公开了一种充气轮胎,其具备有相对于天然橡胶和/或合成橡胶形成的橡胶成分100质量份、还含有15~30质量份范围内的乙烯-乙烯醇共聚物的内衬层用橡胶组合物的。但是,该技术内衬层的厚度达1mm,从轮胎的轻量化的角度看并不理想。

[0012] 日本专利特开平9-165469号公报(专利文献3)中公开了使用尼龙膜作为内衬层。此处公开了尼龙膜在RFL处理后必须通过橡胶形成的橡胶糊与轮胎内侧或胎体层相粘合,制造充气轮胎。

[0013] 该技术存在工序复杂化的问题。进一步地,在硫化工序中,通常从置于模具内的未硫化轮胎的内侧向模具内侧推押进行硫化成形,因为内衬层为尼龙膜,硫化时加热气囊的情况下,存在尼龙膜与气囊粘附、粘合并发生破损的问题。

[0014] 日本专利特开2010-013646号公报(专利文献4)中提出了在热塑性弹性体SIBS中作为增粘剂使用石油树脂、萜类树脂,提高粘合力。但是,混合除了SIBS以外的聚酰胺系聚合物,会产生耐屈挠裂纹性降低的问题。

[0015] 此外,日本专利特开2010-100675号公报(专利文献5)中提出了在可以与SIBS以硫交联的聚合物混合物中,使用天然松香、萜烯、香豆酮茛树脂、石油树脂或烷基酚树脂等作为增粘剂,提高胎体帘布层橡胶的粘合性。

[0016] 但是,在相对于SIBS100重量份,混合可用硫硫化的聚合物10~300重量份的技术中,当可用硫交联的聚合物为100重量份以下时,就变成SIBS为基质(海部分)、可用硫交联的聚合物为畴结构(岛部分),与胎体橡胶的接触界面上的粘合力得不到提高。此外,当可用硫交联的聚合物为100重量份以上时,丁基橡胶以外的情况阻气性降低,丁基橡胶的情况粘合力降低,进一步地,视混合的聚合物不同,有时还有粘附力增高、无法制作厚度在600 μ m以下的薄膜的问题。

[0017] 国际公开2008-029781号(专利文献6)中使用混合了热塑性树脂与热塑性弹性体的薄膜积层体的胶条制造轮胎。通过做成积层体,可以改善阻气性、粘合性,使缎带状的胶条之间的接合成为可能。但是,该技术的薄膜积层体的未硫化生外胎的厚度是一定的,将该厚度减薄的话,则硫化后制成的轮胎的胎肩加强部等处有可能变薄。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献1:日本专利特开2009-208444号公报

[0021] 专利文献2:日本专利特开2007-291256号公报

[0022] 专利文献3:日本专利特开平9-165469号公报

[0023] 专利文献4:日本专利特开2010-013646号公报

[0024] 专利文献5:日本专利特开2010-100675号公报

[0025] 专利文献6:国际公开第2008-029781号

发明内容

[0026] 发明要解决的课题

[0027] 本发明的第一个课题是在充气轮胎的制造中,在内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片的积层体于成形转鼓上卷绕而成形轮胎的方法中,提高转鼓的圆周上的接合部厚度的均匀性,防止空气的残留,有效地减轻内衬层及胎体帘布层的接合部的剥离。为此,在所述将内衬层和所述未硫化橡胶薄片预先积层在转鼓上卷绕时,制造所述内衬层和未硫化橡胶薄片相互间在宽度方向上错开贴附的积层体。

[0028] 本发明的第二个课题是提供一种充气轮胎的制造方法,其在内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片的积层体于成形转鼓上卷绕而成形轮胎的方法中,提高转鼓的圆周上的接合部厚度的均匀性,防止空气的残留,有效地减轻内衬层及胎体帘布层的接合部的剥离。通过采用该制造方法、可获得屈挠裂纹扩展性、滚动阻力性、进一步地静态气压降低率优异的充气轮胎。

[0029] 本发明的第三个课题是提供一种充气轮胎的制造方法,其在内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片的积层体于成形转鼓上卷绕而成形轮胎的方法中,提高转鼓的圆周上的接合部厚度的均匀性,防止空气的残留,有效地减轻内衬层及胎体帘布层的接合部的剥离。通过采用该制造方法,可获得滚动阻力性、静态气压降低率、进一步地一致性优异的充气轮胎。

[0030] 本发明的第四个课题是提供一种充气轮胎的制造方法,其在由2层复合体形成的内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片的积层体于成形转鼓上卷绕成形轮胎的方法中,提高转鼓的圆周上的接合部厚度的均匀性,防止空气的残留,有效地减轻内衬层及胎体帘布层的接合部的剥离。目的是通过该制造方法,改善内衬层和胎体帘布层的粘合性,获得屈挠抗裂纹扩展性、滚动阻力性、静态气压降低率、进一步地一致性优异的充气轮胎。

[0031] 本发明的第五个课题,本发明在内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片的积层体于成形转鼓上卷绕而成形轮胎的方法中,提高转鼓的圆周上的内衬层及未硫化橡胶薄片接合部的厚度的均匀性,防止空气的残留,有效地减轻内衬层及胎体帘布层的接合部的剥离。因此目的是提供一种滚动阻力性、静态气压降低率、进一步地一致性优异的充气轮胎的制造方法。

[0032] 本发明的第六个课题是提供一种充气轮胎的制造方法,其在内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片的积层体于成形转鼓上卷绕而成形轮胎的方法中,提高转鼓的圆周上的接合部厚度的均匀性,防止空气的残留,有效地减轻内衬层及胎体帘布层的接合部的剥离。

[0033] 因此目的是采用该制造方法,减轻内衬层的屈挠裂纹扩展性,获得滚动阻力性、静态气压降低率、进一步地一致性优异的充气轮胎。

[0034] 解决课题的手段

[0035] 关于第一个课题,本发明涉及如下的所述充气轮胎的制造方法:其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,生胎的成形具有以下工序:

[0036] (a)将内衬层的宽度方向端部和未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互间错开50mm~500mm贴合,制造积层体的组装工序,

[0037] (b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

[0038] (c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转

鼓整个圆周卷绕,内衬层的端部与未硫化橡胶薄片的端部的位置以一定距离地错开地接合的接合工序,

[0039] 所述内衬层是第1层和第2层的积层体,所述第1层是厚度为0.05mm~0.6mm的聚合物组合物,所述聚合物组合物中,相对于含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物60~99质量%和分子链含有聚酰胺的肖氏D硬度70以下的聚酰胺系聚合物1~40质量份的热塑性弹性体混合物100质量份,还含有0.1~50质量%的有机化处理粘土矿物,所述第2层配置于未硫化橡胶薄片一侧、由热塑性弹性体组合物形成、厚度为0.01mm~0.3mm。

[0040] 所述组装工序中,内衬层的宽度和未硫化橡胶薄片的宽度不同,可以以两者的宽度方向的两端部相互间不存在重叠的方式在宽度方向上错开,制造积层体。

[0041] 优选所述第2层是含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物中的至少任意一种的热塑性弹性体组合物。进一步地优选所述第1层的热塑性弹性体混合物的聚合物成分中含有15~40质量%的乙烯-乙醇共聚物。

[0042] 本发明中所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物优选含有苯乙烯成分10~30质量%。此外所述聚酰胺系聚合物优选为由聚酰胺成分和聚醚成分形成的嵌段共聚物。另外,所述未硫化橡胶薄片举例为胎体帘布层。

[0043] 关于第二个课题,本发明涉及如下的所述充气轮胎的制造方法:其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,生胎的成形具有以下工序:

[0044] (a)将内衬层的宽度方向端部和未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互间错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

[0045] (b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

[0046] (c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整个圆周卷绕,内衬层的端部与未硫化橡胶薄片的端部的位置以一定距离错开地接合的接合工序,

[0047] 所述内衬层由厚度为0.05mm以上0.6mm以下的第1层,和配置于未硫化橡胶薄片一侧、热塑性弹性体组合物形成的厚度为0.01mm~0.3mm的第2层的积层体形成,所述第1层含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物60质量%以上99.5质量%以下和由碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物0.5质量%以上40质量%以下。

[0048] 本发明的充气轮胎的制造方法,在组装工序中,内衬层的宽度和未硫化橡胶薄片的宽度不相同,可以以两者的宽度方向的两端部相互不重叠的方式错开地贴合。

[0049] 此外,第2层具有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物中的至少任意一种,其厚度为0.01mm以上0.3mm以下,优选含有聚合物成分的0.5质量%以上40质量%以下的由碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物。

[0050] 所述由碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物,适合使用聚丁烯及聚异丁烯中的至少任意一种。并且所述由碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物,满足如下条件中的至少一项:数均分子量300以上3000以下,重均分子量700以上100,000以下,及粘均分子量20,000以上70,000以下。

[0051] 进一步地优选本发明中所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为5万以上40万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下,所述苯乙烯-异戊

二烯-苯乙烯三嵌段共聚物重均分子量为10万以上29万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。并且优选所述苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物为直链状,重均分子量为4万以上12万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上35质量%以下。

[0052] 关于第三个课题,本发明涉及如下的所述充气轮胎的制造方法:其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,生胎的成形具有以下工序:

[0053] (a)将内衬层的宽度方向端部和未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互间错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

[0054] (b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

[0055] (c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整个圆周卷绕,内衬层的端部与未硫化橡胶薄片的端部的位置以一定距离地错开地接合的接合工序;

[0056] 所述内衬层包含相对于聚合物成分100质量份,还含有硫0.1质量份以上5质量份以下的聚合物薄片,该聚合物成分中含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物,以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分。

[0057] 所述组装工序中,内衬层的宽度和未硫化橡胶薄片的宽度不同,以两者的宽度方向的两端部相互间不存在重叠的方式在宽度方向上错开地贴合方法制造积层体。所述聚合物薄片,相对于聚合物成分100质量份,进一步地优选含有硬脂酸1质量份以上5质量份以下、氧化锌0.1质量份以上8质量份以下、防老剂0.1质量份以上5质量份以下及硫化促进剂0.1质量份以上5质量份以下。此外,优选所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为5万以上40万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。

[0058] 本发明中所述内衬层可以是由相对于聚合物成分100质量份,还含有硫0.1质量份以上5质量份以下的聚合物组合物形成的聚合物薄片第1层,以及由相对于热塑性弹性体100质量份,还含有硫0.1质量份以上5质量份以下的热塑性树脂组合物形成的第2层的积层体,所述聚合物成分中,含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物,以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种橡胶成分。

[0059] 所述第1层的聚合物组合物中,相对于聚合物成分100质量份,进一步地优选含有硬脂酸1质量份以上5质量份以下、氧化锌0.1质量份以上8质量份以下、防老剂0.1质量份以上5质量份以下及硫化促进剂0.1质量份以上5质量份以下。

[0060] 所述热塑性弹性体优选为从苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯·丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯·乙烯·丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯·丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物及它们的环氧改性热塑性弹性体形成的组中所选择的至少1种。

[0061] 所述第2层可以具有热塑性弹性体含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的SIS层、含有苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物的SIB层、及含有环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的环氧化SBS层中的至少任意一种。

[0062] 并且优选所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为5万以上40万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。此外,优选所述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为10万以上29万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下。

[0063] 此外优选所述苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物为直链状,重均分子量为4万以上12万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上35质量%以下。

[0064] 关于第四个课题,本发明涉及如下特征的所述充气轮胎的制造方法:其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,生胎的成形具有以下工序:

[0065] (a)将内衬层的宽度方向端部和未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互间错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

[0066] (b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

[0067] (c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整个圆周卷绕,内衬层的端部与未硫化橡胶薄片的端部的位置以一定距离地错开地接合的接合工序;

[0068] 所述内衬层由配置于轮胎内侧的第1层和配置为与胎体帘布层的橡胶层相接的第2层构成,所述第1层是以苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物为主体的热塑性弹性体组合物,所述第2层是苯乙烯系热塑性弹性体组合物,(1)所述第1层及第2层的至少任意一层的热塑性弹性体组合物为相对于热塑性弹性体成分100质量份,含有增粘剂0.1~100质量份,或(2)所述第2层含有热塑性弹性体成分的10~80质量%的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物。

[0069] 所述组装工序中,优选内衬层的宽度和未硫化橡胶薄片的宽度不同,可以以两者的宽度方向的两端部相互间不存在重叠的方式在宽度方向上错开地贴合。并且所述增粘剂优选重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$,软化点为50℃~150℃的范围。

[0070] 本发明的实施方式中所述第2层为含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物的至少任意一种的热塑性弹性体组合物,所述第1层的厚度形成成为0.05mm~0.6mm,第2层的厚度形成成为0.01mm~0.3mm。

[0071] 优选本发明中所述苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为5万以上40万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上30质量%以下,此外所述苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为10万以上29万以下,且苯乙烯单元含量10质量%以上30质量%以下。进一步地优选所述苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物为直链状,重均分子量为4万以上12万以下,且苯乙烯单元含量为10质量%以上35质量%以下。

[0072] 关于第五个课题,本发明涉及如下特征的所述充气轮胎的制造方法:其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,生胎的成形具有以下工序:

[0073] (a)将内衬层的宽度方向端部和未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互间错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

[0074] (b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

[0075] (c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转

鼓整个圆周卷绕,内衬层的端部与未硫化橡胶薄片的端部的位置以一定距离错开地接合的接合工序;

[0076] 所述内衬层由配置于轮胎内侧的第1层和配置为与所述未硫化橡胶薄片相接的第2层的复合层构成,所述第1层及所述第2层的至少任意一层由含有异丁烯系改性共聚物的弹性体组合物所形成,所述异丁烯系改性共聚物由以异丁烯为主体的聚合物嵌段(A)和以芳香族乙烯基系化合物为主体的聚合物嵌段(B)形成,其至少一个嵌段含有 β -蒎烯。

[0077] 所述组装工序中,内衬层的宽度和未硫化橡胶薄片的宽度不同,可以以两者的宽度方向的两端部相互间不存在重叠的方式在宽度方向上错开地贴合。

[0078] 此外优选所述第1层的弹性体组合物含有弹性体成分总体的10~100质量%的异丁烯系改性共聚物,所述第2层的弹性体组合物含有弹性体成分总体的5~80质量%的异丁烯系改性共聚物。

[0079] 并且所述异丁烯系改性共聚物中的 β -蒎烯含量优选为0.5~25质量%。

[0080] 进一步地优选所述异丁烯系改性共聚物的重均分子量为30,000~400,000,分子量分布(M_w/M_n)的数值为1.3以下,苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、或者苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物的苯乙烯嵌段中含有 β -蒎烯。

[0081] 关于第六个课题,本发明涉及如下特征的所述充气轮胎的制造方法:其是轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,生胎的成形具有以下工序:

[0082] (a)内衬层的宽度方向端部和未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互间错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

[0083] (b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

[0084] (c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整个圆周卷绕,内衬层的端部与未硫化橡胶薄片的端部的位置以一定距离错开地接合的接合工序;

[0085] 所述内衬层由配置于轮胎内侧的第1层和配置为与所述未硫化橡胶薄片相接的第2层的复合层构成,所述第1层是由含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物的苯乙烯嵌段部分经具有不饱和键的、酰氯或酸酐改性的SIBS改性共聚物的弹性体组合物形成,厚度0.05mm~0.6mm,所述第2层是由含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物的至少任意一种的弹性体组合物形成,厚度0.01mm~0.3mm。

[0086] 所述组装工序中,内衬层的宽度和未硫化橡胶薄片的宽度不同,可以以两者的宽度方向的两端部相互间不存在重叠的方式在宽度方向上错开地贴合。

[0087] 并且,所述第1层优选将SIBS改性共聚物的混合量调整为弹性体成分的10质量%~100质量%的范围。此外所述第2层优选含有SIBS改性共聚物,将其混合量调整为热塑性弹性体成分的5质量%~80质量%的范围。

[0088] 所述第1层可以是苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物和SIBS改性共聚物的混合物。进一步地所述第1层及第2层的任意一层优选混合增粘剂。此外所述第1层及第2层的任意一层优选混合弹性体成分的5~75质量%的橡胶成分。

[0089] 此外本发明的充气轮胎的制造方法的特征在于,内衬层的第1层中相对于弹性体成分100质量份,混合0.5质量份~40质量份紫外线吸收剂或抗氧化剂中的至少任意一种。

[0090] 发明效果

[0091] 作为本发明的第一种效果,本发明因为使用由SIBS和聚酰胺系聚合物的混合物中混合有机化处理粘土矿物的热塑性弹性体组合物的第1层、及热塑性弹性体组合物的第2层的复合层形成的内衬层,可以减轻气泡及屈挠裂纹扩展及改善静态气压降低。并且通过所述复合层的第2层与未硫化橡胶薄片相接、且在宽度方向上相互错开地积层、以内衬层为内侧的积层体在转鼓上,绕其整个圆周卷绕,将内衬层及未硫化橡胶薄片的各自的端部,在转鼓的圆周方向上,在相互间隔的位置接合;可以缓和内衬层的接合部和未硫化橡胶薄片的接合部的厚度的高低差。并且因为可确实地除去压辊时接合部的空气,可以防止残留空气所引起的接合部的剥离。

[0092] 并且成形的内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片相互间在圆周方向上形成间隔的接合部。因此胎体帘布层的接合部即使发生剥离,因为通过内衬层补强剥离部分,也可以缓和成品轮胎的损伤及破损。

[0093] 进一步地,因为所述内衬层是由配置于轮胎内侧的以苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物为主体的、厚度0.05mm~0.6mm的第1层,和配置于未硫化橡胶薄片一侧的热塑性弹性体组合物形成的、厚度0.01mm~0.3mm第2层的复合层,可以强化第2层与邻接胎体帘布层的橡胶的粘合力。并且胎体帘布层的接合部剥离的时候,内衬层引起的补强效果提高,另一方面,内衬层的接合部的剥离的时候胎体帘布层引起的补强效果提高。

[0094] 作为本发明的第二项的效果,本发明由含有SIBS和碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物(C4聚合物)的混合物的第1层和热塑性弹性体的第2层的积层体形成的内衬层,通过其与未硫化橡胶薄片在宽度方向上相互错开地积层、以内衬层为内侧的积层体在转鼓上,绕其整个圆周卷绕,将内衬层及未硫化橡胶薄片的各自的端部,在转鼓的圆周方向上,在相互间隔的位置接合;可以缓和内衬层的接合部和未硫化橡胶薄片的接合部的厚度的高低差。并且因为可确实地除去压辊时其接合部的空气,可以减轻残留空气所引起的接合部的剥离。

[0095] 此外成形的内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片相互间在圆周方向上形成间隔的接合部,因此胎体帘布层的接合部即使发生剥离,因为通过内衬层补强剥离部分,也可以缓和成品轮胎的损伤及破损。

[0096] 进一步地,因为所述内衬层是由配置于轮胎内侧的厚度0.05mm~0.6mm的第1层,和配置于未硫化橡胶薄片一侧的、厚度0.01mm~0.3mm第2层的复合层,可以强化其与邻接胎体帘布层的橡胶的粘合力。并且胎体帘布层的接合部剥离的时候,内衬层引起的补强效果提高,另一方面,内衬层的接合部的剥离的时候胎体帘布层引起的补强效果提高。

[0097] 作为本发明的第三项的效果,本发明通过将SIBS与橡胶成分混合动态硫化的内衬层与未硫化橡胶薄片在宽度方向上相互错开地积层、以内衬层为内侧的积层体在转鼓上,绕其整个圆周卷绕,将内衬层及未硫化橡胶薄片的各自的端部,在转鼓的圆周方向上,在相互间隔的位置接合;可以缓和内衬层的接合部和未硫化橡胶薄片的接合部的厚度的高低差。并且因为可确实地除去压辊时其接合部的空气,可以减轻残留空气所引起的接合部的剥离。

[0098] 此外成形的内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片相互间在圆周方向上形成间隔的接合部,因此胎体帘布层的接合部即使发生剥离,因为通过内衬层补强剥离部分,也可

以缓和成品轮胎的损伤及破损。

[0099] 特别地,本发明中所述内衬层是由配置于轮胎内侧的厚度0.05mm~0.6mm的第1层,和配置于未硫化橡胶薄片一侧的、厚度0.01mm~0.3mm第2层的复合层所构成的情况下,可以强化其与邻接胎体帘布层的橡胶的粘合力。并且胎体帘布层的接合部剥离的时候,内衬层引起的补强效果提高,另一方面,内衬层的接合部的剥离的时候胎体帘布层引起的补强效果提高。

[0100] 作为本发明的第四项的效果,本发明通过将复合体形成的内衬层与未硫化橡胶薄片在宽度方向上相互错开地积层、以内衬层为内侧的积层体在转鼓上,绕其整个圆周卷绕,将内衬层及未硫化橡胶薄片的各自的端部,在转鼓的圆周方向上,在相互间隔的位置接合;可以缓和内衬层的接合部和未硫化橡胶薄片的接合部的厚度的高低差。并且因可以确实地除去压辊时其接合部的空气,可以减轻残留空气所引起的接合部的剥离。

[0101] 此外成形的内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片相互间在圆周方向上形成间隔的接合部,因此胎体帘布层的接合部即使发生剥离,因为通过内衬层补强剥离部分,也可以缓和成品轮胎的损伤及破损。

[0102] 本发明中因为内衬层由以SIBS为主体的第1层和由苯乙烯系热塑性弹性体形成的第2层的复合体构成,并在其中任一层中混合增粘剂,可以改善第1层与第2层间的硫化粘合。其结果为强化了第1层与胎体帘布层的粘合性,可以防止第1层/胎体帘布层间、第1层/第2层间及胎体帘布层/第2层间的气泡发生,提高轮胎的耐久性能。此外,由于第2层中混合了SIBS,其与第1层的粘合性得到了改善,进一步地提高了第1层/第2层间/胎体帘布层间的粘合强化。

[0103] 作为本发明的第五项的效果,本发明的制造方法中,通过将使用异丁烯系改性共聚物的内衬层与未硫化橡胶薄片在宽度方向上相互错开地积层、以内衬层为内侧的积层体在转鼓上,绕其整个圆周卷绕。并且将内衬层及未硫化橡胶薄片的各自的端部,在转鼓的圆周方向上,在相互间隔的位置接合;可以缓和内衬层的接合部和未硫化橡胶薄片的接合部的厚度的高低差。并且因为可确实地除去压辊时其接合部的空气,可以减轻残留空气所引起的接合部的剥离。

[0104] 此外成形的内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片相互间在圆周方向上形成间隔的接合部,因此胎体帘布层的接合部即使发生剥离,因为通过内衬层补强剥离部分,也可以缓和成品轮胎的损伤及破损。

[0105] 并且胎体帘布层的接合部剥离的时候,内衬层引起的补强效果提高,另一方面,内衬层的接合部的剥离的时候胎体帘布层引起的补强效果提高。

[0106] 作为本发明的第六项的效果,本发明由SIBS改性共聚物的第1层及含有SIS或SIB的第2层的复合层构成内衬层,通过将其与未硫化橡胶薄片在宽度方向上相互错开地积层、以内衬层为内侧的积层体在转鼓上,绕其整个圆周卷绕,将内衬层及未硫化橡胶薄片的各自的端部,在转鼓的圆周方向上,在相互间隔的位置接合;可以缓和内衬层的接合部和未硫化橡胶薄片的接合部的厚度的高低差。并且因为可确实地除去压辊时其接合部的空气,可以减轻残留空气所引起的接合部的剥离。

[0107] 此外成形的内衬层和胎体帘布层等未硫化橡胶薄片相互间在圆周方向上形成间隔的接合部,因此胎体帘布层的接合部即使发生剥离,因为通过内衬层补强剥离部分,也可

以缓和成品轮胎的损伤及破损。

[0108] 并且胎体帘布层的接合部剥离的时候,内衬层引起的补强效果提高,另一方面,内衬层的接合部的剥离的时候胎体帘布层引起的补强效果提高。

[0109] 特别地,采用所述制造方法的同时,通过使内衬层为第1层及第2层的积层构造,第1层使用SIBS改性共聚物,第2层使用SIS或SIB的任意一种,可以改善屈挠裂纹扩展性、耐久行驶指数及一致性。进一步地通过在第1层中混合紫外线吸收剂、抗氧化剂,也可以提高耐候性。

附图说明

[0110] [图1]表示组装工序的示意图。

[0111] [图2]表示组装工序的示意的立体图。

[0112] [图3]表示裁剪工序的示意图。

[0113] [图4](a)为积层体的截面图,(b)为表示积层体在转鼓上的卷绕状态的示意图。

[0114] [图5]表示裁剪工序的示意图。

[0115] [图6](a)为积层体的截面图,(b)为表示积层体在转鼓上的卷绕状态的示意图。

[0116] [图7]传统的内衬层的成形方法的示意图。

[0117] [图8]充气轮胎的示意截面图。

[0118] [图9]聚合物积层体的示意截面图。

[0119] 符号说明

[0120] 1积层体,2内衬层,3未硫化橡胶薄片,4裁剪薄片,5转鼓,L错开距离(量),11充气轮胎,12胎面部,13胎侧部,14胎圈部,15胎圈芯,16胎体帘布层,17带束层,18三角胶条,19内衬层,PL聚合物积层体,PL1第1层,PL2、PL3第2层。

具体实施方式

[0121] 本发明为在轮胎内侧具备有内衬层的充气轮胎的制造方法,该制造方法按照以下生胎成形工序进行。

[0122] (a)将内衬层的宽度方向端部和未硫化橡胶薄片的宽度方向端部在宽度方向上相互交错开50mm~500mm地贴合,制造积层体的组装工序,

[0123] (b)将所述积层体切断为与转鼓宽度相应的一定长度,制造裁剪薄片的裁剪工序,和

[0124] (c)以其裁截面沿转鼓的圆周方向、且内衬层为内侧的方式,将所述裁剪薄片绕转鼓整个圆周卷绕,内衬层的端部与未硫化橡胶薄片的端部的位置以一定距离地错开地接合的接合工序。

[0125] 在此,对本发明充气轮胎的制造方法参考附图进行说明。

[0126] [实施方式1-1]

[0127] <组装工序>

[0128] 图1为表示组装工序的水平方向示意图,图2为表示组装工序的立体示意图。图1及图2中,将膜状的内衬层2以覆盖有离型纸的状态,从储存辊R1经由第1驱动辊R2送往箭头方向,在剥离辊R3、R4中与离型纸分离。然后,将内衬层2送往一对压延辊R7。

[0129] 另一方面,将未硫化橡胶薄片3经由第2驱动辊R6,送往一对压延辊R7。在这里,用一对的压延辊R7贴合内衬层2和未硫化橡胶薄片3制造积层体1。积层体1可以被卷取辊R8卷取暂时保管,或者连续地被送往之后的裁剪工序。此处,内衬层2和未硫化橡胶薄片3可以使用实质上相同宽度的物品,其两端的位置相互间错开,形成错开距离L。

[0130] 此处的错开距离L被调整为50mm~500mm的范围,优选为100mm~300mm的范围。错开距离L小于50mm时,未硫化橡胶薄片的接合部与内衬层的接合部的间隔过窄,容易发生接合部的粘合不良。另一方面,错开距离L超过500mm的话,在转鼓上轮胎成形困难。

[0131] 另外,内衬层是由苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物形成的厚度0.05mm~0.6mm的第1层,和配置于未硫化橡胶薄片一侧的由热塑性弹性体形成的、厚度0.01mm~0.3mm第2层的复合层构成。此外内衬层的宽度可以依据轮胎尺寸调整。

[0132] 本发明的话,因为使用辊筒压合内衬层和未硫化橡胶薄片,没有积蓄空气,可以确实地紧密接合,此外效率高生产率优良。

[0133] <裁剪工序>

[0134] 图3是表示裁剪工序的立体示意图。积层体1通过传送带从卷取辊R8被送往裁剪机,或者连续地从组装修工序被送来。积层体1根据轮胎的尺寸在纵向方向以特定的长度被裁剪,制造裁剪薄片4。另外积层体的裁剪可以采用刀切等传统的技术。该裁剪薄片4的裁剪方向为转鼓的圆周方向,纵向方向的裁剪长度与转鼓5的宽度方向相应。此外内衬层的长度根据轮胎尺寸适当地调整。

[0135] <接合工序>

[0136] 图4是表示积层体的接合工序的示意图。此处图4(a)为裁剪薄片4的截面图,图4(b)是表示裁剪薄片4在转鼓5上卷绕方法的示意图。以内衬层2与转鼓5的表面邻接的方式卷绕积层体。此处,使内衬层的端部2a、2b相互接合形成接合部的位置,和未硫化橡胶薄片的端部3a、3b相互接合形成接合部的位置相互偏移(offset)。

[0137] <轮胎的成形・硫化工序>

[0138] 如上所述的接合工序中,制造内衬层和未硫化胎体帘布层的积层体,将其形成为转鼓状的圆筒状。接合工序后,将位于转鼓两端的积层体的两端部包卷于胎圈芯的周围之后,缩短胎圈芯之间的间隔的同时使内衬层及未硫化胎体帘布层形成的积层体的中央部分膨胀变形。伴随该操作,在积层体的中央部分上,贴合带束层部件、胎面橡胶等,进一步地贴附胎侧、三角胶条等的其他的橡胶部件,成形生胎。将以该方式成形的生胎投入模具中,通过使用传统的方法硫化,获得成品轮胎。

[0139] <内衬层>

[0140] 本实施方式中内衬层由配置于轮胎内侧的第1层,和配置成与所述胎体帘布层的橡胶层相接的第2层构成。

[0141] <第1层>

[0142] 所述第1层由,相对于含有60~99质量%的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SIBS”。)及1~40质量%的分子链中含有聚酰胺的肖氏D硬度为70以下的聚酰胺系聚合物的热塑性弹性体混合物100质量份,含有有机化处理粘土矿物0.1~50质量份的热塑性弹性体组合物构成。

[0143] (SIBS)

[0144] 所述第1层由以苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)为主体的热塑性弹性体的组合物形成。通过SIBS的异丁烯嵌段, SIBS形成的聚合物膜具有优异的耐空气透过性。因此, 将由SIBS形成的聚合物用于内衬层时, 可以得到耐空气透过性优异的充气轮胎。

[0145] 进一步地, SIBS的芳香族以外的分子结构完全饱和, 因此可以抑制劣化固化, 具有优异的耐久性。因此, 在内衬层使用由SIBS形成的聚合物膜时, 可以获得耐久性优异的充气轮胎。

[0146] 在内衬层应用有由SIBS形成的聚合物膜来制造充气轮胎时, 可以确保耐空气透过性。因此, 不必使用卤代丁基橡胶等传统上为了赋予耐空气透过性而被使用的高比重的卤代橡胶, 即使使用也可以减少其使用量。由此可实现轮胎的轻量化, 提高燃油经济性。

[0147] SIBS的分子量没有特别限制, 从流动性、成形加工性、橡胶弹性等角度出发, 优选基于GPC测定的重均分子量为50,000~400,000。重均分子量不足50,000的话, 拉伸强度、拉伸伸长率可能降低, 超过400,000的话, 挤出加工性可能恶化, 因而不优选。从改善耐空气透过性与耐久性的角度出发, SIBS中苯乙烯成分的含量为10~30质量%, 优选为14~23质量%。

[0148] 关于该SIBS, 从橡胶弹性与操作性(聚合度不足10,000时为液态)的角度出发, 优选其共聚物中各嵌段的聚合度是: 异丁烯为10,000~150,000左右, 此外苯乙烯为5,000~30,000左右。

[0149] SIBS可以通过通常的乙烯基系化合物的活性阳离子聚合法得到。例如, 日本专利特开昭62-48704号公报以及日本专利特开昭64-62308号公报中公开了异丁烯可以与其他乙烯基化合物进行活性阳离子聚合, 通过对乙烯基化合物使用异丁烯和其他的化合物, 可以制造聚异丁烯系嵌段共聚物。

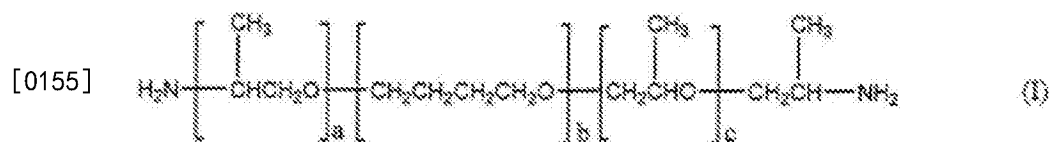
[0150] (聚酰胺系聚合物)

[0151] 第1层中热塑性弹性体混合物中的聚酰胺系聚合物的含量为1~40质量%。通过使聚酰胺系聚合物的含量为40质量%以下, 可以得到兼具耐久性和粘合性的聚合物混合物。此外, 可确保耐久性和粘合性、同时使用耐空气透过性优异的SIBS和乙烯-乙醇共聚物的情况下, 该数值为3~20质量%。

[0152] 聚酰胺系聚合物是肖氏D硬度70以下的聚酰胺系聚合物。肖氏D硬度超过70的话, 轮胎屈挠时及移动时的裂纹性较差。肖氏D硬度优选为15~70的范围, 进一步优选为18~70的范围, 更优选为20~70的范围, 特别优选25~70的范围。聚酰胺系聚合物优选含有50质量%以上的如下式(I)所示构造的聚醚酰胺弹性体。

[0153] 此处聚醚酰胺弹性体优选为式(I)表示的三嵌段聚醚二胺化合物(A)、聚酰胺形成性单体(B)、及二羧酸化合物(C)聚合得到的聚酰胺成分和聚醚成分形成的嵌段共聚物。

[0154] [化1]



[0156] (式中, a及b表示1~20, c表示4~50。)

[0157] 所述聚酰胺形成性单体(B)优选为式(II)或式(III)表示的物质。

[0158] [化2]

[0159] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^1-\text{COOH}$ (II)

[0160] (式中, R^1 表示含有烃链的连接基团。)

[0161] [化3]

[0162]

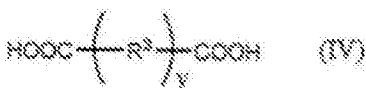


[0163] (式中, R^2 表示含有烃链的连接基团。)

[0164] 所述二羧酸化合物(C)优选下述式(IV)或脂肪族二羧酸化合物及/或脂环族二羧酸化合物所表示的物质。

[0165] [化4]

[0166]



[0167] (式中, R^3 表示含有烃链的连接基团, y 表示0或1。)

[0168] 所述聚酰胺系聚合物是具有来自聚酰胺成分的硬链段、来自聚醚成分的软链段的聚酰胺系聚合物的话, 结晶性降低, 因此, 扯断伸长率(EB)提高, 可以得到从低温到高温区域均表现柔软性的聚酰胺系聚合物。

[0169] 此外, 聚酰胺系聚合物在轮胎硫化温度(140~180℃)下流动性提高, 与凹凸面的润湿性提高, 因而也可以发挥与邻接橡胶的粘合性的优异的效果。

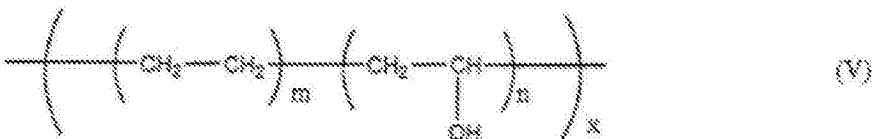
[0170] 所述聚酰胺系聚合物可以使用公知的聚酰胺系聚合物。作为聚酰胺系聚合物, 可以使用由从尼龙6、尼龙66、尼龙11、尼龙12中选择的至少一种的脂肪族尼龙所形成的聚酰胺嵌段, 和从聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯中选择的至少一种的聚醚嵌段构成的弹性体等。

[0171] <乙烯-乙烯醇共聚物>

[0172] 第1层的所述热塑性弹性体组合物优选在聚合物成分中含有15~40质量%范围内的乙烯-乙烯醇共聚物。通过使乙烯-乙烯醇共聚物的含量为15质量%以上, 可以确保热塑性弹性体组合物的阻气性。此外通过使该含量为40质量%以下, 可以在确保热塑性弹性体组合物的制作时的混炼性的同时, 确保轮胎的内衬层的机械强度等基本性能。该含量进一步优选为20质量%以上, 再进一步优选为25质量%以上。此外, 从轮胎耐久性的角度出发, 该含量进一步地优选30质量%以下。乙烯-乙烯醇共聚物以如下的通式(V)表示。

[0173] [化5]

[0174]



[0175] (式中, m 及 n 分别为独立的1~100, x 为1~1000。)

[0176] 通过乙烯-乙烯醇共聚物的来自乙烯的部位, 提供了其与聚合物混合物中的其他成分良好的相溶性, 乙烯-乙烯醇共聚物可以在聚合物组合物中以微细的分散尺寸存在。另一方面, 该乙烯-乙烯醇共聚物通过来自乙烯醇的部位的贡献, 具有良好的阻气性。即, 本发明中, 通过阻气性优异的乙烯-乙烯醇共聚物在热塑性弹性体组合物中以微细尺寸的岛状分散, 即使轮胎的内衬层变薄也可以表现良好的阻气性。由此可实现轮胎的轻量化, 得到提

高燃油经济性的效果。

[0177] 通式(V)中,为构成乙烯-乙烯醇共聚物,使 m 及 n 为1以上。另一方面,通过使 m 及 n 分别为100以下,可以得到兼具与聚合物混合物中的其他成分的相溶性和阻气性的乙烯-乙烯醇共聚物。从使其与聚合物混合物中的其他成分的相溶性更好的角度出发,进一步优选 m 为5以上。此外,从改善阻气性的角度出发,进一步地优选 n 为5以上。另一方面,从不损害通过来自乙烯基醇的部位所表现的阻气性的角度出发,进一步优选 m 为95以下,再进一步地优选为80以下。此外,从不损害通过来自乙烯的部位所表现的与聚合物混合物的良好相溶性的角度出发,进一步优选 n 为95以下,再进一步地优选为80以下。

[0178] 通式(V)中,为构成乙烯-乙烯醇共聚物,使 x 为1以上。另一方面,通过使 x 为1000以下,确保聚合物组合物制作时的混炼性,得到乙烯-乙烯醇共聚物均一地分散的聚合物组合物。从表现良好的与聚合物混合物中的其他成分的相溶性及阻气性的角度出发,进一步优选 x 为10以上,从良好的混炼性的角度出发,进一步优选 x 为500以下,再进一步地优选为100以下。

[0179] 在聚合物组合物中通式(V)表示的乙烯-乙烯醇共聚物也可以与其他成分的共聚物的状态含有,该情况下乙烯-乙烯醇共聚物的含量是指通式(V)表示的构造部分的含量。乙烯-乙烯醇共聚物的分子结构可以通过例如红外吸收光谱(IR)或核磁共振光谱(NMR)等确认。

[0180] <聚合物混合物>

[0181] 本实施方式中所述热塑性弹性体组合物的聚合物成分,在所述SIBS、所述聚酰胺系聚合物、乙烯-乙烯醇共聚物之外,可以混合20质量%以下的范围的其他的聚合物。例如,可以混合PET、氯丁橡胶、天然橡胶、乙烯丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、丁苯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁基橡胶、卤代丁基橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)等等。

[0182] <有机化处理粘土矿物>

[0183] 积层体的第1层相对于热塑性弹性体组合物的聚合物成分100质量份,含有有机化处理粘土矿物0.1~50质量份。所述有机化处理粘土矿物是指嵌入有机化合物的层状粘土矿物。通过在层状粘土矿物的层间嵌入有机化合物,扩展层间距离,提高了其在聚合物中的分散性。

[0184] 层状粘土矿物是一种层状硅酸盐矿物,结晶构造为硅酸四面体层-氧化铝八面体层-硅酸四面体层的3层重叠堆积,其单元层为厚度约 $10\text{\AA}$ (1nm)、宽度0.1~1 μm 的极薄的板状。

[0185] 作为层状粘土矿物的代表,可以举例有蒙脱土。蒙脱土晶体结构中,作为氧化铝八面体层的中心原子的Al中的一部分被Mg取代,造成正电荷不足,各结晶层本身带负电,结晶层间插入有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子来中和电荷不足,达到稳定状态。因此,蒙脱土的结晶层可以以重叠许多层的状态存在。

[0186] 蒙脱土的板状结晶层表面如果和水接触,层间的交换性阳离子和水分子发生水合,层间膨胀。此外,利用蒙脱土的阳离子交换性,在层间嵌入有机化合物的话,层间距离变宽,其在有机溶剂或聚合物中的分散性提高。

[0187] 作为层状粘土矿物,可以举例有例如蒙脱土(尤其是钠基蒙脱土、镁基蒙脱土及钙基蒙脱土)、膨润土、高岭土、诺利石(ノンライト)、贝得石、铬岭石、锂皂石、皂石、锌蒙脱石、

斯波克石(sobockite)、硅镁石、斯文弗石(svinfordite)、蛭石等蒙脱石系粘土等所谓层状硅酸盐类,伊利石及伊利石/蒙脱石的混合物(累托石、tarosovite、ledikite及所述粘土化合物和伊利石的混合物)等云母矿物类,或凹凸棒石及海泡石等水滑石系层状化合物等。其中优选蒙脱石系粘土,特别地优选蒙脱土系粘土。此外,也可以使用含有蒙脱石系粘土矿物的膨润土。这些层状粘土矿物通常为开采取得的天然矿物经规定的纯化加工后获得。可以不加区别的使用此类矿物的合成粘土。

[0188] 作为嵌入剂被使用的有机化合物,可以举例有分子内具有易于离子化的极性基团的有机化合物。具有极性基团的有机化合物被认为是下述物质:其能够和蒙脱石系粘土矿物的被氧离子等阴离子覆盖的表面之间发生强烈的相互作用,进入层状粘土矿物的层间(嵌入),推挤使层间膨胀。

[0189] 作为有机化合物,优选具有6个以上碳原子的烷基、末端具有离子化极性基团的物质。可以举例有,例如,具有羟基或羧基的物质,或醛类、胺类、酰胺类或季铵盐。

[0190] 作为具有羟基的有机化合物,辛醇、壬醇等脂肪族醇,烷基取代的芳香族醇等醇类之外,可以举例有酚类等。

[0191] 作为具有羧基的有机化合物,可以举例有硬脂酸、棕榈酸、月桂酸等直链状脂肪族,油酸等直链状烯酸,反亚油酸等二烯酸,三烯酸等多不饱和脂肪族酸等。

[0192] 作为醛类可以举例有己醛等。作为胺类或酰胺类,可以举例有具有1个以上的胺或酰胺的极性有机化合物,例如,烷基胺、氨基环烷烃及氨基环烷烃取代物、脂环族二胺、脂肪族胺、烷基芳香族胺、烷基二芳基胺、脂肪族酰胺等,可以含有伯、仲和/或叔胺或酰胺。其中,优选烷基胺、脂肪族胺、烷基芳香族胺、烷基二芳基胺。所述有机化合物可以单独使用,或两种以上混合使用。

[0193] 作为胺类,可以举例有1-己基胺、1-庚基胺、1-辛基胺、1-壬基胺、1-十二烷基胺、1-十六烷基胺、1-十八烷基胺、油胺等伯胺,二正十二烷基胺、二正十六烷基胺、二正十八烷基胺等仲胺,二甲基正辛基胺、二甲基正癸基胺、二甲基正十四烷基胺、二甲基正十六烷基胺、二甲基正十八烷基胺、二甲基油胺等叔胺,二正癸基甲基胺、二椰油烷基甲基胺、三正辛基胺、三正癸基胺、三正十六烷基胺等脂肪族胺。

[0194] 作为酰胺类,可以举例有己基酰胺、庚基酰胺、辛基酰胺、壬基酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、棕榈酰胺、乙酰磺胺、palmiamide(パルミアミド)、油酸酰胺,亚油酰胺等。

[0195] 此外,作为具有极性基团的有机化合物,也可以使用具有腈基或内酰胺基的物质、吡啶类、酯类、表面活性剂类、醚类等。

[0196] 作为季铵盐,可以举例有,例如二甲基二硬脂酰基铵盐、三甲基硬脂酰基铵盐、二甲基双十八烷基铵、二甲基苯甲基十八烷基铵、三甲基十八烷基铵等。

[0197] 作为在层状粘土矿物中嵌入有机化合物的方法,可以采用公知的方法。例如,为使蒙脱土系粘土矿物和有机化合物互相接触,预先使层状粘土矿物含约为其重量10%至20倍左右的水,然后使有机化合物和蒙脱土系粘土矿物互相接触,得到有机化处理的粘土矿物的方法。有机化处理粘土矿物中的有机化合物的阳离子交换量优选为50~200meg/100g。

[0198] 相对于聚合物混合物100质量份,有机化处理粘土矿物的混合量为0.1~50质量份,进一步地优选0.5~30质量份。有机化处理粘土矿物的混合量不足0.1质量%的话,聚合物组合物的耐空气透过性及高温时的拉伸特性降低。此外,有机化处理粘土矿物的混合量

超过50质量%的话,聚合物组合物的硬度过大,耐挠曲疲劳性降低。

[0199] <其他的混合剂>

[0200] 本实施方式中的热塑性弹性体组合物中,可以混合其他的补强剂、硫化剂、硫化促进剂、各种油类、防老剂、软化剂、增塑剂、偶联剂等的通常的橡胶组合物中混合的各种配合剂及添加剂。此外,此类配合剂、添加剂的含量可为通常的用量。

[0201] (第1层的厚度)

[0202] SIBS形成的第1层的厚度为0.05~0.6mm。第1层的厚度不足0.05mm的话,内衬层使用聚合物积层体的生胎进行硫化时,则可能出现第1层在加压压力下破裂、得到的轮胎发生漏气的现象。另一方面,第1层的厚度超过0.6mm的话,轮胎重量增加,燃油经济性降低。第1层的厚度优选为0.05~0.4mm。第1层可以通过挤出成形、压延成形等将热塑性树脂、热塑性弹性体成膜的通常方法将SIBS成膜而得到。

[0203] <第2层>

[0204] 本实施方式中,第2层由热塑性弹性体,特别地,由苯乙烯系热塑性弹性体组合物构成。此处苯乙烯系热塑性弹性体是含有苯乙烯嵌段作为硬链段的共聚物。例如,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SIS”。)、苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物(以下,也记做“SIB”。)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SBS”。)、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SIBS”。)、苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SEBS”。)、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SEPS”。)、苯乙烯-乙烯·乙炔·丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SEEPS”。)、苯乙烯-丁二烯·丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SBBS”。)。

[0205] 此外,苯乙烯系热塑性弹性体的分子结构中可以有环氧基,例如可以使用大赛璐(ダイセル)化学工业株式会社制EPOFRIEND A1020(重均分子量10万,环氧当量500)环氧改性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(环氧化SBS)。

[0206] 第2层中使用的所述苯乙烯系热塑性弹性体中,特别适合使用SIS及SIB。因为SIS的异戊二烯嵌段为软链段,由SIS形成的聚合物膜易于与橡胶成分硫化粘合。因此,内衬层使用由SIS形成的聚合物膜时,该内衬层与例如胎体帘布层的橡胶层的粘合性优异,因此可以得到耐久性优异的充气轮胎。

[0207] 所述SIS的分子量没有特别限制,从橡胶弹性以及成形性的角度出发,优选基于GPC测定的重均分子量为100,000~290,000。重均分子量不足100,000的话,拉伸强度可能下降,超过290,000的话,挤出加工性可能变差,因此不够理想。为维持粘附性、粘合性以及橡胶弹性,优选SIS中苯乙烯成分的含量是10~30质量%。

[0208] 本发明中SIS中各嵌段的聚合度,从橡胶弹性与操作的角度出发,异戊二烯优选为500~5,000左右,此外苯乙烯优选为50~1,500左右。

[0209] 所述SIS可以通过通常的乙烯基系化合物的聚合法得到,例如可以通过活性阳离子聚合法得到。SIS层可以通过挤出成形、压延成形等通常的热塑性树脂、热塑性弹性体的成膜方法将SIS成膜得到。

[0210] 因为苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)的异丁烯嵌段为软链段,由SIB形成的聚合物膜易于与橡胶成分硫化粘合。因此,内衬层使用由SIB形成的聚合物膜时,该内衬层与形成例如胎体或隔离胶等的邻接橡胶的粘合性优异,因此可以得到耐久性优异的充气轮

胎。

[0211] 作为SIB,从橡胶弹性以及粘合性的角度出发,优选使用直链状分子链的SIB。SIB的分子量没有特别限制,从橡胶弹性以及成形性的角度出发,优选基于GPC测定的重均分子量为40,000~120,000。重均分子量不足40,000的话,有拉伸强度下降的可能,超过120,000的话,有挤出加工性变差的担忧,因此不够理想。

[0212] SIB中苯乙烯成分的含量,从粘附性、粘合性以及橡胶弹性的角度出发,优选为10~35质量%。本发明中SIB中各嵌段的聚合度,从橡胶弹性与操作的角度出发,异丁烯优选为300~3,000左右,此外苯乙烯优选为10~1,500左右。

[0213] 所述SIB可以通过通常的乙烯基系化合物的活性聚合法得到,例如可以通过向搅拌机中加入甲基环己烷、正丁基氯、枯基氯,冷却至-70℃后,使其反应2小时,然后添加大量的甲醇终止反应,在60℃下真空干燥制造SIB。

[0214] 第2层可以通过例如挤出成形、压延成形等苯乙烯系热塑性弹性体通常的成膜方法将SIB成型。第2层的厚度优选为0.01mm~0.3mm。此处所谓第2层的厚度,第2层由多层形成时指合计的厚度。第2层的厚度不足0.01mm的话,内衬层使用聚合物积层体的生胎进行硫化时,则可能会发生第2层在加压压力下破裂、硫化粘合力降低。另一方面,第2层厚度超过0.3mm的话,则可能会发生轮胎重量增加,燃油经济性下降。

[0215] <聚合物积层体>

[0216] 本实施方式中内衬层使用由第1层和第2层的复合层构成的聚合物积层体。此处第1层、第2层为热塑性弹性体组合物,在硫化温度例如150℃~180℃下,在模具中为软化状态。软化状态是指提高了分子运动性的固体和液体的中间状态。此外,热塑性弹性体组合物为软化状态的话,相比固体状态提高了反应性,故与邻接部件发生粘附、粘合。因此,为了防止热塑性弹性体的形状变化或与邻接部件的粘附、熔融粘着等,制造轮胎时需要有冷却工序。冷却工序是轮胎硫化后在10~300秒间急速冷却至50~120℃,将气囊内部冷却。作为冷却媒介,可以使用从空气、水蒸气、水及油中选择的一种以上。通过采用该冷却工序,可以形成0.05~0.6mm的范围的薄内衬层。

[0217] [实施方式1-2]

[0218] 实施方式1-2中形成的内衬层2的宽度W2相比未硫化橡胶薄片3的宽度W1更宽。

[0219] <裁剪工序>

[0220] 图5是表示裁剪工序的立体示意图。积层体1通过传送带从卷取辊R8被送往裁剪机,或者连续地从组装工序被送来。积层体1根据轮胎的尺寸在纵向方向以特定的长度被裁剪,制造裁剪薄片4。另外积层体的裁剪可以采用刀切等传统的技术。该裁剪薄片4的裁剪方向为转鼓的圆周方向,纵向方向的裁剪长度与转鼓5的宽度方向相应。

[0221] <接合工序>

[0222] 图6(a)为积层体的截面图,图6(b)是表示积层体在转鼓5上卷绕的接合工序的示意图。此处内衬层2以与转鼓5相接的方式卷绕,其两端2a、2b以重叠的方式形成接合部。在此基础上,使用未硫化橡胶片6接合隔离胶等未硫化橡胶薄片3的两端3a、3b。该情况下形成两处接合部,使与所述内衬层的接合部的位置相互偏移(offset)。

[0223] <轮胎的构造>

[0224] 基于下图对实施方式1-1,1-2中的轮胎内侧具备内衬层的充气轮胎进行说明。图8

是充气轮胎的右半部分的示意截面图。图中,充气轮胎11具有胎面部12、从该胎面部两端形成圆环面形状的胎侧部13和胎圈部14。进一步地,胎圈部14中埋设有胎圈芯15。此外,配置有设于从一侧的胎圈部14横跨另一侧的胎圈部、两端反包于胎圈芯15的周围来固定的胎体帘布层16,以及在该胎体帘布层16的胎冠部外侧由至少2张帘布构成的带束层17。

[0225] 所述带束层17通常配置为2张由钢丝帘线或芳香族聚酰胺纤维等帘线构成的帘布,相对轮胎圆周方向,帘线在帘布间呈 $5\sim 30^\circ$ 的角相互交错。再者,带束层的两端外侧可以设置贴胶层,减轻带束层两端的剥离。此外,胎体帘布层中聚酯、尼龙、芳族聚酰胺等有机纤维帘线以与轮胎圆周方向大致呈 90° 的方式排列,胎体帘布层与其翻折部分所围成的区域内配置有从胎圈芯15的上端向胎侧部方向延伸的胎圈三角胶18。此外,所述胎体帘布层16的轮胎半径方向的内侧配置有从一侧的胎圈部14横跨另一侧的胎圈部14的内衬层19。

[0226] 其次,内衬层在硫化轮胎中与胎体帘布层间的配置状态具体地如图9所示。图9(a)中,聚合物积层体PL由第1层PL1及作为第2层的SIS主体层PL2所构成。该聚合物积层体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果SIS主体层PL2以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高SIS主体层PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0227] 图9(b)中,聚合物积层体PL由第1层PL1及作为第2层的SIB主体层PL3所构成。该聚合物积层体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果SIB主体层PL3的表面以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高SIB主体层PL3与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0228] 图9(c)中,聚合物积层体PL由第1层PL1及作为第2层的SIS主体层PL2及SIB主体层PL3按前述的顺序构成。该聚合物积层体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果SIB主体层PL3的表面以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高SIB主体层PL3与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0229] 图9(d)中,聚合物积层体PL由第1层PL1及作为第2层的SIB主体层PL3及SIS主体层PL2按前述的顺序构成。该聚合物积层体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果SIS主体层PL2的表面以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高SIS主体层PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0230] <充气轮胎的制造方法>

[0231] 本实施方式的充气轮胎可以使用通常的制造方法。使用所述聚合物积层体PL制造内衬层。可以通过将所述内衬层应用于充气轮胎11的生胎,与其他部件一起硫化成形而制造。将聚合物积层体PL配置于生胎时,作为聚合物积层体PL的第2层的SIS主体层PL2或SIB主体层PL3以与胎体帘布层C连接的方式朝向轮胎半径方向外侧配置。像这样配置时,轮胎硫化工序中,可以提高SIS主体层PL2或SIB主体层PL3与胎体帘布层C的粘合强度。得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0232] [实施方式2-1]

[0233] 组装工序、裁剪工序、接合工序、轮胎的成形・硫化工序可以使用与实施方式1-1相同的方法。

[0234] <内衬层>

[0235] 本实施方式中,内衬层有SIBS和C4聚合物的混合物形成的第1层,和配置于未硫化橡胶薄片一侧、热塑性弹性体形成的厚度为0.01mm~0.3mm的第2层的积层体形成。

[0236] <第1层>

[0237] 含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS)60质量%以上99.5质量%以下,由碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物(以下,也记做“C4聚合物”。)0.5质量%以上40质量%以下,厚度为0.05mm以上0.6mm以下。

[0238] SIBS可以使用与实施方式1-1相同的物质。

[0239] (C4聚合物)

[0240] 第1层SIBS中混合有C4聚合物。该聚合物的低分子量成分,不会损害SIBS提供的耐空气透过性,可以改善第1层和其他的聚合物薄片或橡胶层的未硫化粘附力和硫化粘合力。因此将含有该C4聚合物和SIBS的第1层应用于轮胎的内衬层部,可以改善与邻接的形成胎体或隔离胶等的橡胶层之间的粘合力,防止内衬层和胎体或内衬层和隔离胶之间的气泡现象的发生。

[0241] 由碳原子数为4的单体聚合得到的聚合物基于GPC法的数均分子量优选为300以上3,000以下,进一步优选500以上2,500以下。该聚合物的基于GPC法的重均分子量优选为700以上100,000以下,进一步优选1,000以上80,000以下。该聚合物的基于FCC法的粘均分子量优选为20,000以上70,000以下,进一步优选为30,000以上60,000以下。作为该C4聚合物,可以举例有聚丁烯、聚异丁烯等。

[0242] 聚丁烯为以异丁烯为主体作为单体单元,并进一步使用正丁烯,使它们反应获得的具有长链状烃的分子结构的共聚物。作为聚丁烯,也可以使用氢化型聚丁烯。

[0243] 聚异丁烯为使用异丁烯作为单体单元聚合获得的具有长链状烃的分子结构的共聚物。

[0244] (SIBS和C4聚合物的混合物)

[0245] 第1层,含有0.5质量%以上40质量%以下的C4聚合物。该C4聚合物的含量不足0.5质量%的话,与胎体或隔离胶的硫化粘合力可能会下降,超过40质量%的话,耐空气透过性降低,进一步地粘度降低,所以挤出加工性可能会恶化。该C4聚合物的含量,优选为5质量%以上20质量%以下。另一方面,第1层中SIBS的含量优选为60质量%以上99.5质量%以下。SIBS的含量不足60质量%的话,耐空气透过性可能会下降,超过99.5质量%的话,与胎体或隔离胶的硫化粘合力可能会下降,所以并不理想。SIBS的含量进一步优选为80质量%以上95质量%以下。

[0246] (第1层的厚度)

[0247] SIBS形成的第1层的厚度为0.05~0.6mm。第1层的厚度不足0.05mm的话,将内衬层使用聚合物积层体的生胎进行硫化时,则有可能出现第1层在加压压力下破裂、所得的轮胎产生漏气现象。另一方面,第1层厚度超过0.6mm的话,则轮胎重量增加,燃油经济性下降。

[0248] 第1层可以通过挤出成形、压延成形等通常的热塑性树脂、热塑性弹性体的成膜方

法将SIBS和C4聚合物成膜得到。

[0249] <第2层>

[0250] 第2层可以使用与实施方式1-1相同的物质。

[0251] 第2层可以通过挤出成形、压延成形等将苯乙烯系热塑性弹性体成膜的通常方法将SIBS进行成型。第2层的厚度优选为0.01mm~0.3mm。第2层的厚度不足0.01mm的话,内衬层使用聚合物积层体的生胎进行硫化时,则可能会发生第2层在加压压力下破裂、硫化粘合力降低。另一方面,第2层厚度超过0.3mm的话,则轮胎重量增加,燃油经济性下降。第2层的厚度进一步优选为0.05~0.2mm。

[0252] [实施方式2-2]

[0253] 实施方式2-2中内衬层2的宽度W2相比未硫化橡胶薄片3的宽度W1更宽这一点不同于实施方式2-1。

[0254] 裁剪工序、接合工序可以使用与实施方式1-2相同的方法。

[0255] <轮胎的构造>

[0256] 基于实施方式2-1,2-2制造的轮胎的构造可以与实施方式1-1相同。

[0257] 其次,内衬层在硫化轮胎中与胎体帘布层间的配置状态具体地如图9(a)所示。图9(a)中,聚合物积层体PL由第1层PL1及第2层PL2构成。该聚合物积层体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果第2层PL2以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐屈挠裂纹扩展性。

[0258] <充气轮胎的制造方法>

[0259] 本发明的充气轮胎的制造方法可以使用传统的制造方法。使用所述聚合物积层体PL制造内衬层。可以通过将所述内衬层应用于充气轮胎11的生胎,与其他部件一起硫化成形而制造。将聚合物积层体PL配置于生胎时,聚合物积层体PL的第2层的PL2以与胎体帘布层C连接的方式朝向轮胎半径方向外侧配置。像这样配置时,轮胎硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体6的粘合强度。得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性以及耐屈挠裂纹扩展性。

[0260] [实施方式3-1]

[0261] 组装工序、裁剪工序、接合工序、轮胎的成形・硫化工序可以使用与实施方式1-1相同的方法。

[0262] <内衬层>

[0263] 本实施方式中内衬层可以由苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(以下,也记做“SIBS”。)和橡胶成分的混合物形成的聚合物组合物的薄片构成。此外,内衬层也可以由所述聚合物薄片的第1层和热塑性弹性体组合物形成的第2层的复合体构成。

[0264] 内衬层由含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物和橡胶成分的聚合物组合物形成,使其厚度为0.05mm~0.6mm的聚合物薄片的单一层之外,可由该聚合物薄片的第1层和配置于未硫化橡胶薄片一侧、热塑性弹性体形成的厚度为0.01mm~0.3mm的第2层的复合层构成。此外内衬层的宽度根据轮胎尺寸进行调整。

[0265] <聚合物组合物>

[0266] 本实施方式中聚合物薄片由相对于聚合物成分100质量份,还含有硫0.1质量份以上5质量份以下的聚合物组合物形成,该聚合物成分中含有5质量%以上40质量%以下的苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三共聚物(SIBS),以及60质量%以上95质量%以下的从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中选择的至少1种橡胶成分。

[0267] 聚合物组合物含有SIBS、橡胶成分及硫。在SIBS中添加橡胶成分及硫后加热混合时,加热混合中橡胶成分和硫发生硫化反应,形成以SIBS为基质(海)、以橡胶成分为岛的海岛结构。

[0268] 具有海岛结构的聚合物组合物,具有由SIBS形成的基质相所提供的耐空气透过性。进一步地,形成岛相的橡胶成分具有与含有橡胶成分的邻接部件的硫化前粘附性,同时因为加热混合中也可以与邻接部件的橡胶成分发生硫化反应,也具有与邻接部件的硫化粘合性。因此,该聚合物组合物所形成的聚合物薄片可以在耐空气透过性优异的同时,具有与邻接部件的硫化前粘附性及硫化粘合性。

[0269] SIBS可以使用与实施方式1-1相同的物质。

[0270] SIBS的含量为聚合物组合物的聚合物成分中的5质量%以上40质量%以下。SIBS的含量不足5质量%的话,聚合物薄片的耐空气透过性可能会降低。另一方面,SIBS的含量超过40质量%的话,可能无法充分具备与邻接部件的硫化粘合力。SIBS的含量,从确保耐空气透过性的角度出发,优选为聚合物成分中的10质量%以上30质量%以下。

[0271] (橡胶成分)

[0272] 构成内衬层用聚合物薄片的聚合物组合物含有橡胶成分。橡胶成分可以为聚合物组合物提供与含有橡胶成分的邻接部件的硫化前粘附性。进一步地,通过与硫的硫化反应,可以为聚合物组合物提供与胎体或隔离胶等邻接部件的硫化粘合性。橡胶成分含有从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶构成的组中任选至少1种,其中从断裂强度及粘合性的角度出发,优选含有天然橡胶。

[0273] 橡胶成分的含量为聚合物组合物的聚合物成分中的60质量%以上95质量%以下。橡胶成分的含量不足60质量%的话,因聚合物组合物的粘度增高挤出加工性恶化,制作聚合物薄片时,可能会无法将聚合物薄片制薄。另一方面,橡胶成分的含量超过95质量%的话,聚合物薄片的耐空气透过性可能会降低。橡胶成分的含量从硫化前粘附性及硫化粘合性的角度出发,优选为聚合物成分中的70质量%以上90质量%以下。

[0274] (硫)

[0275] 聚合物组合物可以使用通常所使用的硫。其中优选使用不溶性硫。此处不溶性硫是指天然硫 S_8 经加热、急速冷却,所形成的 S_x ($x=10$ 万~30万)的高分子量化的硫。通过使用不溶性硫,通常可以防止使用硫作为橡胶硫化剂的情况时发生的喷霜。

[0276] 硫的含量,相对于聚合物成分100质量份,为0.1质量份以上5质量份以下。硫的含量不足0.1质量份的话,无法获得橡胶成分的硫化效果。另一方面,硫的含量超过5质量份的话,聚合物组合物的硬度提高,用于内衬层的情况下充气轮胎的耐久性能可能会降低。硫的含量,进一步地优选0.3质量份以上3.0质量份以下。

[0277] (聚合物组合物的添加剂)

[0278] 构成聚合物薄片的聚合物组合物可以含有硬脂酸、氧化锌、防老剂、硫化促进剂等添加剂。硬脂酸具有充当橡胶成分的硫化助剂的功能。硬脂酸的含量,相对于聚合物成分

100质量份,优选为1质量份以上5质量份以下。硬脂酸的含量不足1质量份的话,无法获得其作为硫化助剂的效果。另一方面,硬脂酸的含量超过5质量份的话,聚合物组合物的粘度降低,断裂强度可能会降低,因此并不优选。硬脂酸的含量,进一步地优选为1质量份以上4质量份以下。

[0279] 氧化锌具有作为橡胶成分的硫化助剂的功能。氧化锌的含量,相对于聚合物成分100质量份,优选为0.1质量份以上8质量份以下。氧化锌的含量不足0.1质量份的话,无法获得其硫化助剂的效果。另一方面,氧化锌的含量超过8质量份的话,聚合物组合物的硬度提高,内衬层使用聚合物薄片的情况下充气轮胎的耐久性能可能会降低。氧化锌的含量,进一步地优选为0.5质量份以上6质量份以下。

[0280] 防老剂具有防止被称为老化的氧化劣化、热劣化、臭氧劣化、疲劳劣化等一系列劣化的现象发生的功能。防老剂可以分为由胺类或酚类构成的一次防老剂和由硫化合物或亚磷酸酯类构成的二次防老剂。一次防老剂具有向各种聚合物自由基提供氢原子以停止自动氧化链反应的功能,二次防老剂为通过将过氧化氢变为稳定的醇从而显示出稳定化作用的物质。

[0281] 作为防老剂,可以举例有胺类、酚类、咪唑类、磷类或硫脲类等。防老剂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。其中,优选使用N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺。

[0282] 防老剂的含量,相对于聚合物成分100质量份,优选为0.1质量份以上5质量份以下。防老剂的含量不足0.1质量份的话,无法获得防止老化的效果。另一方面,防老剂的含量超过5质量份的话,聚合物组合物发生喷霜现象。防老剂的含量,进一步地优选为0.3质量份以上4质量份以下。

[0283] 作为硫化促进剂,可以使用秋兰姆类、噻唑类、硫脲类、二硫代氨基甲酸盐类、胍类及次磺酰胺类等。上述硫化促进剂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。其中,优选使用二硫化二苯并噻唑。

[0284] 硫化促进剂的含量,相对于聚合物成分100质量份,优选为0.1质量份以上5质量份以下。硫化促进剂的含量不足0.1质量份的话,无法获得硫化促进效果。另一方面,硫化促进剂的含量超过5质量份的话,聚合物组合物的硬度提高,内衬层使用聚合物薄片的情况下,充气轮胎的耐久性能可能会降低。进一步地,聚合物组合物的原料费用上升。硫化促进剂的含量,进一步地优选为0.3质量份以上4质量份以下。

[0285] <复合体的内衬层>

[0286] 本实施方式中内衬层使用所述聚合物薄片的第1层和热塑性弹性体为主成分的第2层的复合体。

[0287] (第2层)

[0288] 第1层和第2层的复合体中第2层由含有热塑性弹性体及硫的热塑性弹性体组合物形成。该第2层的热塑性弹性体中也可以混合从天然橡胶、异戊二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中选择的至少1种橡胶成分。通过在热塑性弹性体中添加硫,可提高与第1层的硫化前粘附力及硫化粘合力。进一步地,也可提高其与胎体或隔离胶等的邻接部件的硫化前粘附力及硫化粘合力。

[0289] 第2层的热塑性弹性体可以使用与实施方式1-1相同的物质。

[0290] 特别地,优选使用苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-异丁烯

二嵌段共聚物(SIB)或环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段(环氧SBS)共聚物。

[0291] 因为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(以下,也记做SIS)的异戊二烯嵌段为软链段,含有SIS的热塑性弹性体组合物易于与橡胶成分硫化粘合。因此,内衬层使用含有SIS的热塑性弹性体组合物的情况下,因其与形成胎体和隔离胶的邻接橡胶层的粘合性优异,因此获得可以防止气泡发生,耐久性优异的充气轮胎。

[0292] SIS及SIB可以使用与实施方式1-1相同的物质。

[0293] 环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(以下,也记做环氧化SBS),其硬链段为苯乙烯嵌段,软链段为丁二烯嵌段,其为将丁二烯嵌段中包含的不饱和双键部分环氧化后的热塑性弹性体。因环氧化SBS具有软链段,含有环氧化SBS的热塑性弹性体组合物易于与橡胶成分硫化粘合。因此,内衬层使用含有环氧化SBS的热塑性弹性体组合物时,因其与形成胎体和隔离胶的邻接橡胶的粘合性优良,可以获得防止气泡发生、耐久性优异的充气轮胎。

[0294] 环氧化SBS的分子量,从橡胶弹性及成形性的角度出发,优选基于GPC法的重均分子量为1万以上40万以下。重均分子量不足1万的话补强效果可能会降低,超过40万的话热塑性弹性体组合物的粘度可能会上升因此不够理想。

[0295] 环氧化SBS中的苯乙烯单元的含量,从粘附性、粘合性及橡胶弹性的角度出发,优选为10质量%以上30质量%以下。环氧化SBS的丁二烯单元与苯乙烯单元的摩尔比(丁二烯单元/苯乙烯单元)优选为90/10~70/30。环氧化SBS中的各嵌段的聚合度,从橡胶弹性和操作性的角度出发,丁二烯嵌段优选为500~5,000左右,此外苯乙烯嵌段优选为500~1,500左右。

[0296] 所述第2层中含有橡胶成分时,该橡胶成分,相对于热塑性弹性体及橡胶成分的合计量,橡胶成分优选为20质量%以上90质量%以下,更优选为30质量%以上80质量%以下。不足20质量%的话,第2层可能难以与胎体硫化粘合,超过90质量%的话,第2层可能与胎体层过度地硫化粘合。

[0297] 硫的含量相对于热塑性弹性体100质量份为0.1质量份以上5质量份以下。硫的含量不足0.1质量份的话,可能不发生交联反应。另一方面,硫的含量超过5质量份的话,可能会致使热塑性弹性体组合物的交联密度上升、粘度上升。硫黄的含量,进一步地优选为0.3质量份以上3质量份以下。聚合物弹性体组合物可以含有硬脂酸、氧化锌、防老剂、硫化促进剂等添加剂。这些的添加剂可以采用第1层的配方。

[0298] <内衬层的制造方法>

[0299] (聚合物薄片及复合体)

[0300] 本发明的内衬层用聚合物薄片可以使用以下的方法制造。将各配合剂投入双轴挤出机,在约150~280℃、50~300rpm的条件下混炼,得到SIBS、橡胶成分、硫黄及根据需要的各种添加剂动态交联的聚合物组合物的颗粒。将得到的颗粒投入T型挤出机,获得聚合物组合物形成的薄片状的聚合物薄片(或第1层)、及热塑性弹性体组合物形成的薄片状的第2层。

[0301] 双轴挤出机中,以热塑性弹性体SIBS为基质相,橡胶成分分散为岛相。进一步地,双轴挤出机中橡胶成分和添加剂成分反应,作为岛相的橡胶成分发生交联反应。橡胶成分因在双轴挤出机中动态地交联反应形成所谓动态交联。双轴挤出机中橡胶成分即使发生交

联,因体系基质相为热塑性弹性体成分所形成,体系总体的剪切粘度较低,也可以进行挤出加工。

[0302] 双轴挤出机中得到的动态交联的聚合物组合物颗粒,虽然橡胶成分发生交联,但基质相的热塑性弹性体成分保持了可塑性,起到了使聚合物组合物总体产生可塑性的作用。因此所述聚合物组合物在T型模头挤出中显示了可塑性,所以可以成形为薄片状。

[0303] 进一步地动态交联的聚合物组合物的颗粒因橡胶成分发生交联,所以将使用该颗粒制作的聚合物薄片应用到内衬层而制造充气轮胎时,即使加热充气轮胎,也可以防止内衬层的聚合物组合物侵入胎体帘布层。

[0304] 以复合体构成内衬层时,贴合第1层和第2层。此处第1层可以使用聚合物薄片。此外,将聚合物组合物及热塑性弹性体组合物各自的颗粒经层压挤出(lamination extrusion)或共挤出等的积层挤出可以形成第1层和第2层的复合体。

[0305] [实施方式3-2]

[0306] 实施方式3-2中内衬层2的宽度W2相比未硫化橡胶薄片3的宽度W1更宽这一点不同于实施方式3-1。

[0307] 裁剪工序、接合工序可以使用与实施方式1-2相同的方法。

[0308] <轮胎的构造>

[0309] 基于实施方式3-1,3-2制造的充气轮胎的构造可以与实施方式1-1相同。

[0310] 其次,内衬层在硫化轮胎中与胎体帘布层间的配置状态具体地如图9(a)所示。图9(a)中,复合体PL由第1层PL1及第2层PL2构成。该复合体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果以第2层PL2与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性。

[0311] <充气轮胎的制造方法>

[0312] 本发明的充气轮胎可以使用传统的制造方法。使用所述复合体PL制造内衬层。可以通过将所述内衬层应用于充气轮胎11的生胎,与其他部件一起硫化成形而制造。将复合体PL配置于生胎时,复合体PL的第2层PL2以与胎体帘布层C连接的方式朝向轮胎半径方向外侧配置。像这样配置时,轮胎硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体6的粘合强度。得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性。

[0313] [实施方式4-1]

[0314] 组装修序、裁剪工序、接合工序、轮胎的成形・硫化工序可以使用与实施方式1-1相同的方法。

[0315] 另外,内衬层是由含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物和橡胶成分的聚合物组合物形成的、厚度0.05mm~0.6mm的第1层,和配置于未硫化橡胶薄片一侧的热塑性弹性体组合物形成的、厚度0.01mm~0.3mm第2层的复合层构成。此外内衬层的宽度可以依据轮胎尺寸调整。本发明的话,因为使用辊筒压合内衬层和未硫化橡胶薄片,没有积蓄空气,可以确实地紧密接合,此外效率高、生产率优良。

[0316] <内衬层>

[0317] 本实施方式中内衬层由配置于轮胎内侧的第1层和配置为与所述胎体帘布层的橡

胶层相接的第2层的复合体构成。所述第1层为以苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SIBS”)为主体的热塑性弹性体组合物,所述第2层为苯乙烯系热塑性弹性体组合物,所述第1层及第2层的至少任意一层的热塑性弹性体组合物相对于所述热塑性弹性体100质量份,含有增粘剂0.1~100质量份。

[0318] <第1层>

[0319] 所述第1层由以苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)为主体的热塑性弹性体的组合物形成。

[0320] SIBS可以使用与实施方式1-1相同的物质。

[0321] 以SIBS主体的第1层的厚度T1为0.05~0.6mm。第1层的厚度不足0.05mm的话,内衬层使用聚合物积层体的生胎进行硫化时,则可能出现第1层在加压压力下破裂、得到的轮胎发生漏气的现象。另一方面,第1层的厚度超过0.6mm的话,轮胎重量增加,燃油经济性降低。第1层的厚度进一步地优选为0.05~0.4mm。第1层可以通过挤出成形、压延成形等将热塑性树脂、热塑性弹性体成膜的通常方法将SIBS成膜而得到。

[0322] 所述第1层的热塑性弹性体成分中含有90质量%以上的SIBS。此处热塑性弹性体可以使用苯乙烯系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体等等。

[0323] <第2层>

[0324] 复合体的第2层由苯乙烯系热塑性弹性体组合物构成。

[0325] 苯乙烯系热塑性弹性体组合物可以使用与实施方式1-1相同的物质。

[0326] 第2层的厚度优选为0.01mm~0.3mm。此处所谓第2层的厚度,例如第2层仅有SIS层、SIB等的1层形成时,指该层的厚度。另一方面,例如第2层含有SIS层及SIB层等2层时指合计的层厚度。第2层的厚度不足0.01mm的话,内衬层使用聚合物积层体的生胎进行硫化时,则可能会发生第2层在加压压力下破裂、硫化粘合力降低。另一方面,第2层厚度超过0.3mm的话,则可能会发生轮胎重量增加,燃油经济性下降。第2层的厚度进一步优选为0.05~0.2mm。

[0327] <增粘剂的混合>

[0328] 本实施方式中,所述第1层及第2层的至少任意一层中,相对于热塑性弹性体成分100质量份,可以混合增粘剂0.1~100质量份。此处“增粘剂”是指,用于增进热塑性弹性体组合物的粘附性的添加剂,可举例有如下的增粘剂。此外增粘剂理想的是重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$,软化点为50℃~150℃的范围。重均分子量不足 1×10^2 的话,粘度降低,不利于薄片的成形性,另一方面,超过 1×10^6 的话,不能提供充分的与第1层及第2层的粘附性。

[0329] 作为增粘剂,可以列举以下的物质。

[0330] [C9石油树脂]

[0331] C9石油树脂是指,将石脑油热分解,将得到的乙烯、丙烯、丁二烯等有用的化合物除去后,剩下的C5~C9馏分(主要是C9馏分)在混合状态下直接聚合而得到的芳香族石油树脂。例如,商品名为ARKON P70、P90、P100、P125、P140、M90、M100、M115、M135(其均为荒川化学工业株式会社制造,软化点70~145℃),此外I-MARV S100、S110、P100、P125、P140(其均为出光石油化学株式会社制造,芳香族共聚系氢化石油树脂,软化点100~140℃,重均分子量700~900,溴价2.0~6.0g/100g),此外,Petcoal XL(东曹株式会社制造)。

[0332] [C5石油树脂]

[0333] C5石油树脂是指,将石脑油热分解,将得到的乙烯、丙烯、丁二烯等有用的化合物除去后,剩下的C4~C5馏分(主要是C5馏分)在混合状态下直接聚合而得到的脂肪族石油树脂。商品名为Hilets G100(三井石油化学株式会社制造,软化点100℃),此外Marcalets T100AS(丸善石油株式会社制造,软化点100℃),还有,Escorez 1102(Tonex株式会社制造,软化点110℃)。

[0334] [萘烯树脂]

[0335] 商品名有,YS树脂PX800N、PX1000、PX1150、PX1250、PXN1150N,Clearon P85,P105,P115,P125,P135,P150,M105,M115,K100(其均为安原化学株式会社制造,软化点75~160℃)。

[0336] [芳香族改性萘烯树脂]

[0337] 商品名有YS树脂T085,T0105,T0115,T0125(其均为安原化学株式会社制造,软化点75~165℃)。

[0338] [萘烯酚树脂]

[0339] 商品名有Tamano1803L、901(荒川化学工业株式会社制造,软化点120℃~160℃),此外YSPolyster U115、U130、T80、T100、T115、T145、T160(其均为安原化学株式会社制造,软化点75~165℃)。

[0340] [香豆酮树脂]

[0341] 软化点90℃的香豆酮树脂(神户油化学工业株式会社制造)。

[0342] [香豆酮茛油]

[0343] 商品名有15E(神户油化学工业株式会社制造,倾点15℃)。

[0344] [松香酯]

[0345] 商品名有Ester Gum AAL、A、AAV、105、AT、H、HP、HD(其均为荒川化学工业株式会社制造,软化点68℃~110℃),此外Hariester TF、S、C、DS70L、DS90、DS130(其均为哈利玛化成株式会社制造,软化点68℃~138℃)。

[0346] [氢化松香酯]

[0347] 商品名有Super Ester A75、A100、A115、A125(其均为荒川化学工业株式会社制造,软化点70℃~130℃)。

[0348] [烷基酚树脂]

[0349] 商品名有Tamano1 510(荒川化学工业株式会社制造,软化点75℃~95℃)。

[0350] [DCPD]

[0351] 商品名有Escorez 5300(Tonex株式会社制造,软化点105℃)。

[0352] 增粘剂可以使用C9石油树脂的完全氢化系石油树脂,其与SIB的相溶性良好,此外阻气性不会降低,可以提高粘合性。此外也具有降低粘度的效果,也有利于挤出成形膜。

[0353] 所述增粘剂,相对于第1层的热塑性弹性体100质量份可混合0.1~100质量份,优选1~50质量份的范围。当增粘剂不足0.1质量份时,与第2层的硫化粘合力不足,另一方面,超过100质量份的话,则粘附性过高,加工性、生产率降低,进一步地阻气性下降。

[0354] 第2层配置于轮胎内侧的第1层和胎体帘布层之间,被要求与这两者均具粘合性。因此所述增粘剂,相对于第2层的热塑性弹性体100质量份可混合0.1~100质量份,优选1~50质量份的范围。当增粘剂不足0.1质量份时,与第1层的硫化粘合力不足,另一方面,超过

100质量份的话,则粘附性过高,加工性、生产率降低,进一步地阻气性下降。

[0355] <第2层:SIBS混合物>

[0356] 本实施方式中第2层可由苯乙烯系热塑性弹性体和SIBS的混合物,特别是SIS和SIBS的混合物层、或SIB和SIBS的混合物构成。该情况下,调整SIBS的混合量为热塑性弹性体成分的10~80质量%,优选为30~70质量%的范围。SIBS少于10质量%的话,其与第1层的粘合性趋于降低,SIBS超过80质量%的话,其与胎体帘布层的粘合性趋于降低。

[0357] <复合体>

[0358] 本实施方式中内衬层使用所述第1层和第2层形成的复合体。此处第1层、第2层为热塑性弹性体,在硫化温度例如150℃~180℃下,在模具中为软化状态。软化状态是指提高了分子运动性的固体和液体的中间状态。此外,热塑性弹性体组合物为软化状态的话容易与邻接部件发生粘附、粘合。因此,为了防止热塑性弹性体的形状变化或与邻接部件的粘附、熔融粘着等,制造轮胎时需要有冷却工序。冷却工序是轮胎硫化后在10~300秒间急速冷却至50~120℃,将气囊内部冷却。作为冷却媒介,可以使用从空气、水蒸气、水及油中选择的一种以上。通过采用该冷却工序,可以形成0.05~0.6mm的范围的薄内衬层。

[0359] <充气轮胎的制造方法>

[0360] 本实施方式的充气轮胎可以通过使用以上述的方法得到的内衬层与未硫化橡胶薄片(胎体帘布层),与其他部件同时成形为生胎,然后硫化的方法制作。将复合体PL配置于生胎时,第2层PL2以与胎体帘布层C连接的方式朝向轮胎半径方向外侧配置。像这样配置时,轮胎硫化工序中,可以提高苯乙烯系热塑性弹性体组合物形成的第2层如SIS层或SIB层与胎体帘布层C的粘合强度。得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而具有优异的耐空气透过性以及耐久性。

[0361] [实施方式4-2]

[0362] 实施方式4-2中内衬层2的宽度W2相比未硫化橡胶薄片3的宽度W1更宽这一点不同于实施方式4-1。

[0363] 裁剪工序、接合工序可以使用与实施方式1-2相同的方法。

[0364] <内衬层>

[0365] 实施方式4-2中,内衬层可以使用与实施方式4-1相同的热塑性弹性体组合物,进一步地可以采用与其厚度相同规格的物质。

[0366] <充气轮胎的制造方法>

[0367] 实施方式4-1,4-2中的充气轮胎的制造方法,首先使用所述复合体PL将内衬层和未硫化橡胶薄片(胎体帘布层)积层,制造积层体。通过使用该积层体与其他部件同时成形生胎,然后硫化制造。将复合体PL配置于生胎时,复合体PL的第2层PL2以与胎体帘布层C连接的方式朝向轮胎半径方向外侧配置。像这样配置时,轮胎硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体6的粘合强度。得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性。

[0368] <轮胎的构造>

[0369] 基于实施方式4-1、4-2制造的充气轮胎的构造可以与实施方式1-1相同。

[0370] 其次,内衬层在硫化轮胎中与胎体帘布层间的配置状态具体地如图9(a)所示。图9(a)中,复合体PL由第1层PL1及第2层PL2构成。该复合体PL适用于充气轮胎的内衬层时,如

果第2层PL2以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性。

[0371] [实施方式5-1]

[0372] 组装修序、裁剪工序、接合工序、轮胎的成形・硫化工序可以使用与实施方式1-1相同的方法。

[0373] 另外,内衬层为由含有以异丁烯系改性共聚物为主成分的弹性体组合物形成的、厚度为0.05mm~0.6mm的聚合物薄片的单一层之外,可由该聚合物薄片的第1层和配置于未硫化橡胶薄片一侧、热塑性弹性体形成的厚度为0.01mm~0.3mm的第2层的复合层构成。此外内衬层的宽度根据轮胎尺寸进行调整。

[0374] [实施方式5-2]

[0375] 实施方式5-2中内衬层2的宽度W2相比未硫化橡胶薄片3的宽度W1更宽这一点不同于实施方式5-1。

[0376] 裁剪工序、接合工序可以使用与实施方式1-2相同的方法。

[0377] <内衬层>

[0378] 实施方式5-1,5-2中所使用的内衬层由配置于轮胎内侧的第1层,和配置为与所述胎体帘布层的橡胶层相接配置的第2层的复合层构成。并且所述第1层及第2层中的任意一层由含有异丁烯系改性共聚物的弹性体组合物构成。

[0379] <异丁烯系改性共聚物>

[0380] 本实施方式中,异丁烯系改性共聚物是指以异丁烯为主体的聚合物嵌段(A)和以芳香族乙烯基系化合物为主体的聚合物嵌段(B)所形成的异丁烯系改性共聚物,是至少一种嵌段含有 β -蒎烯的无规聚合物。

[0381] 此处,异丁烯系改性共聚物典型的有在苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)或苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物(SIB)的苯乙烯嵌段中含有 β -蒎烯的共聚物。

[0382] 以异丁烯为主成分的聚合物嵌段(A)为来自异丁烯的单元占80重量%以上的软链段构成的聚合物嵌段。该聚合物嵌段,作为单体成分,可以使用脂肪族烯类、二烯类、乙烯基醚类、硅烷类、乙烯基吡啶、茚烯等制造。

[0383] 另一方面,以芳香族乙烯基系化合物为主体的聚合物嵌段(B)为来自芳香族乙烯基系化合物的单元占80重量%以上的硬链段构成的聚合物嵌段。

[0384] 作为芳香族乙烯基系化合物,可以举例如,苯乙烯、甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、2,6-二甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -甲基邻甲基苯乙烯、 α -甲基间甲基苯乙烯、 α -甲基对甲基苯乙烯、 β -甲基邻甲基苯乙烯、 β -甲基间甲基苯乙烯、 β -甲基对甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、 α -甲基-2,6-二甲基苯乙烯、 α -甲基-2,4-二甲基苯乙烯、 β -甲基-2,6-二甲基苯乙烯、 β -甲基-2,4-二甲基苯乙烯、氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、 α -氯代邻氯苯乙烯、 α -氯代间氯苯乙烯、 α -氯代对氯苯乙烯、 β -氯代邻氯苯乙烯、 β -氯代间氯苯乙烯、 β -氯代对氯苯乙烯、2,4,6-三氯苯乙烯、 α -氯-2,6-二氯苯乙烯、 α -氯-2,4-二氯苯乙烯、 β -氯-2,6-二氯苯乙烯、 β -氯-2,4-二氯苯乙烯、叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、溴甲基苯乙烯等等。特别地从成本的角度出发,优选苯乙烯、 α -甲基苯

乙烯。

[0385] 本实施方式中异丁烯系改性共聚物为聚合物嵌段(A)、(B)之中至少一种嵌段与 β -蒎烯的无规共聚物。从低温特性的角度出发优选与以芳香族乙烯基系化合物为主体的聚合物嵌段(B)进行共聚。

[0386] 另一方面,从粘合性的角度出发,优选与以异丁烯为主体的聚合物嵌段(A)进行共聚。这种情况下, β -蒎烯的含量优选为异丁烯系改性共聚物的0.5~25质量%,进一步优选为2~25质量%。 β -蒎烯的含量不足0.5质量%的情况下粘合性不够充分,超过25质量%的话会变脆,橡胶弹性趋于降低。

[0387] 本实施方式中,异丁烯系改性共聚物的构造没有特别制限,可以选择任何一种具有直链状、分歧状、星状的分子链构造的嵌段共聚物、三嵌段共聚物,多嵌段共聚物等。从物性平衡及成形加工性的角度出发,可以采用聚合物嵌段(A)、(B)的二嵌段共聚物((A)-(B))、三嵌段共聚物((B)-(A)-(B))的构造。为获得所期望的物理性能・成形加工性,可以将这些化合物各自单独或2种以上组合使用。

[0388] 此外异丁烯系改性共聚物的分子量,从流动性、成形加工性、橡胶弹性等方面出发,优选基于GPC测定得到的重均分子量为30,000~300,000,特别优选为30,000~150,000。重均分子量较30,000低时,倾向于不能充分地显示机械物理性能,另一方面超过300,000时,流动性、加工性倾向于恶化。进一步地,从加工稳定性的角度出发,优选异丁烯系改性共聚物的分子量分布的数值(重均分子量/数均分子量)为1.3以下。

[0389] <异丁烯系改性共聚物的制造方法>

[0390] 异丁烯系改性共聚物的制造方法,可为例如日本专利特开2010-195969号公报所公开的。例如,可以在如下的通式(1)表示的聚合引发剂的存在下,聚合所述单体成分制造。

[0391] $(CR^1R^2X)_nR^3$ (1)

[0392] (式中X为选自卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基或酰氧基的取代基, R^1 、 R^2 分别为氢原子或碳原子数1~6的1价烃基, R^1 、 R^2 相同或不相同均可, R^3 为一价或多价的芳香族烃基或者一价或多价的脂肪族烃基,n表示1~6的自然数。)

[0393] 所述通式(1)所表示的化合物作为引发剂,其在路易斯酸等的存在下生成碳阳离子,成为阳离子聚合的起点。作为所述通式(1)的化合物的例子,有双(1-氯-1-甲基乙基)苯 $[C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2]$ 、三(1-氯-1-甲基乙基)苯 $[(ClC(CH_3)_2)_3C_6H_3]$ 。

[0394] 制造异丁烯系改性共聚物时,进一步地,也可以与路易斯酸催化剂共存。作为路易斯酸,其为可以用于阳离子聚合的物质,可以使用例如 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 BCl_3 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 等的金属卤化物; Et_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 等的有机金属卤化物。所述路易斯酸,可以使用相对于通式(1)所示的化合物的0.1~100摩尔当量。

[0395] 此外,制造异丁烯系改性共聚物时,也可以与电子供体成分共存。该电子供与体的成分,有例如吡啶类、胺类、酰胺类或亚砷类。

[0396] 异丁烯系改性共聚物的聚合可以在有机溶剂中进行,在这里有机溶剂可以使用不阻碍阳离子聚合的物质。例如可以使用一氯甲烷、二氯甲烷、氯仿、一氯乙烷、二氯乙烷等的卤代烃,苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等的烷基苯类,乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷等的直链式脂肪族烃类,2-甲基丙烷、2-甲基丁烷等的支化式脂肪族烃类,环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷等的环式脂肪族烃类等。

[0397] 所述有机溶剂的量,从调整生成的共聚物溶液的粘度及放热性的角度出发,应调整共聚物的浓度为5~40质量%。另外共聚反应优选在-20℃~-70℃的范围。

[0398] <第1层的弹性体组合物>

[0399] 本实施方式中,内衬层的第1层所使用的弹性体组合物的弹性体成分由单独的异丁烯系改性共聚物或与其他弹性体成分的混合物构成。。

[0400] 异丁烯系改性共聚物为弹性体成分总体的10~100质量%,优选为30~100质量%的范围。异丁烯系改性共聚物不足10质量%时,其与第2层的硫化粘合力可能会降低。

[0401] 作为所述弹性体成分,适合使用热塑性弹性体、特别是苯乙烯系热塑性弹性体。此处,苯乙烯系热塑性弹性体是指含有苯乙烯嵌段作为硬链段的共聚物。例如有,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物(SIB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)、苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-乙烯·乙炔·丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)、苯乙烯-丁二烯·丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBBS)。

[0402] 此外,苯乙烯系热塑性弹性体的分子结构中也可以具有环氧基,例如可以使用大赛璐(ダイセル)化学工业株式会社制EPOFRIEND A1020(重均分子量10万,环氧当量500)环氧改性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(环氧化SBS)。另外苯乙烯系热塑性弹性体之中,适合使用苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物。

[0403] 作为第1层的弹性体成分可以混合橡胶成分。通过橡胶成分的混合,提供了与邻接的胎体帘布层的未硫化状态的粘附性,通过硫化可以提高与胎体帘布层或隔离胶的硫化粘合性。

[0404] 橡胶成分优选含有从天然橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种。橡胶成分的混合量,热塑性聚合物成分100质量份中,优选为5~20质量%的范围。

[0405] 第1层的厚度为0.05~0.6mm。第1层的厚度不足0.05mm的话,内衬层使用聚合物积层体的生胎进行硫化时,则可能出现第1层在加压压力下破裂、得到的轮胎发生漏气的现象。另一方面,第1层的厚度超过0.6mm的话,轮胎重量增加,燃油经济性降低。第1层的厚度进一步地优选为0.05~0.4mm。第1层可以通过挤出成形、压延成形等将热塑性树脂、热塑性弹性体成膜的通常方法将SIBS成膜而得到。

[0406] <第2层的弹性体组合物>

[0407] 本实施方式中,内衬层的第2层所使用弹性体组合物的弹性体成分由异丁烯系改性共聚物与其他弹性体成分的混合物构成。

[0408] 异丁烯系改性共聚物占弹性体成分总体的5~80质量%,优选为10~60质量%的范围。异丁烯系改性共聚物不足5质量%时,其与第1层的硫化粘合力可能降低,超过80质量%的话,其与胎体帘布层的硫化粘合可能会降低。

[0409] 作为第2层所使用的弹性体组合物的弹性体成分,适合使用热塑性弹性体、特别是苯乙烯系热塑性弹性体。苯乙烯系热塑性弹性体可以使用与实施方式1-1相同的物质。

[0410] 第2层的厚度优选为0.01mm~0.3mm。此处所谓第2层的厚度,例如第2层仅有SIS层、SIB等的1层形成时,指该层的厚度。另一方面,例如第2层含有SIS层及SIB层等2层或者第3层时指这些层合计的厚度。第2层的厚度不足0.01mm的话,内衬层使用聚合物积层体的

生胎进行硫化时,则可能会发生第2层在加压压力下破裂、硫化粘合力降低。另一方面,第2层厚度超过0.3mm的话,则可能会发生轮胎重量增加,燃油经济性下降。第2层的厚度进一步优选为0.05~0.2mm。

[0411] 此外,苯乙烯系热塑性弹性体的分子结构中也可以具有环氧基,例如也可以使用大赛璐(ダイセル)化学工业株式会社制EPOFRIEND A1020(重均分子量10万,环氧当量500)环氧改性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(环氧化SBS)。

[0412] <SIBS混合物>

[0413] 所述第1层及所述第2层中的至少任意一层可以是SIS和SIBS的混合物、或SIB和SIBS的混合物。该情况下SIBS的混合量调整为弹性体成分的10~80质量%,优选为30~70质量%的范围。SIBS较10质量%低的话,其与第1层的粘合性趋于降低,SIBS超过80质量%的话,其与和胎体帘布层的粘合性趋于降低。

[0414] <增粘剂>

[0415] 本实施方式中,所述第1层及第2层的至少任意一层中,相对于弹性体成分100质量份,可以混合增粘剂0.1~100质量份。此处“增粘剂”是指,用于增进热塑性弹性体组合物的粘附性的添加剂。例如可以使用与实施方式4-1相同的增粘剂。

[0416] <弹性体组合物的添加剂>

[0417] 第1层,第2层的弹性体组合物中可以添加交联剂、交联助剂。交联剂可以使用硫、四甲基秋兰姆二硫醚、4,4-二硫代二吗啉、有机过氧化物、苯酚甲醛树脂、卤代甲基苯酚。

[0418] 作为交联助剂,可以使用次磺酰胺、苯并噻唑、胍、二硫代氨基甲酸、氧化锌等的金属氧化物,硬脂酸等的脂肪酸,含氮化合物,三烯丙基异氰脲酸酯,乙二醇二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷甲基丙烯酸酯。交联剂、交联助剂的混合量相对于弹性体成分100质量份为0.3~6质量份。

[0419] 所述弹性体组合物进一步地可以添加填料、防老剂、软化剂、加工助剂等。填料可以使用炭黑、湿式二氧化硅、干式二氧化硅、碳酸钙、高岭土、滑石、粘土等等。防老剂含有抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂。软化剂可以使用石蜡系油、环烷系油、芳香系油、菜籽油,二辛基邻苯二甲酸酯等。此外,加工助剂可以使用高级脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸金属盐、脂肪酸酰胺、石蜡、脂肪醇、氟·聚硅氧烷系树脂等等。

[0420] <轮胎的构造>

[0421] 基于实施方式5-1,5-2制造的轮胎的构造可以与实施方式1-1相同。

[0422] 其次,内衬层在硫化轮胎中与胎体帘布层间的配置状态具体地如图9(a)所示。图9(a)中,复合层PL由第1层PL1及第2层PL2构成。该复合层PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果第2层PL2以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性。

[0423] <充气轮胎的制造方法>

[0424] 本发明的充气轮胎可以使用传统的制造方法。使用所述复合层PL制造内衬层。可以通过将所述内衬层应用于充气轮胎11的生胎,与其他部件一起硫化成形而制造。将复合层PL配置于生胎时,复合层PL的第2层PL2以与胎体帘布层C连接的方式朝向轮胎半径方向外侧配置。像这样配置时,轮胎硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体6的粘合强度。得到的

充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性。

[0425] [实施方式6-1]

[0426] 对于组装工序、裁剪工序、接合工序、轮胎的成形・硫化工序,可以使用与实施方式1-1相同的方法。

[0427] 另外,内衬层可以由含有SIBS改性共聚物的弹性体组合物形成的、厚度0.05mm~0.6mm的第1层,和配置于未硫化橡胶薄片一侧、热塑性弹性体形成的、厚度0.01mm~0.3mm的第2层的复合层构成。此外内衬层的宽度根据轮胎尺寸调整。

[0428] [实施方式6-2]

[0429] 实施方式6-2中内衬层2的宽度W2相比未硫化橡胶薄片3的宽度W1更宽这一点不同于实施方式6-1。

[0430] 裁剪工序、接合工序可以使用与实施方式1-2相同的方法。

[0431] <内衬层>

[0432] 实施方式6-1、6-2中所使用的内衬层由配置于轮胎内侧的第1层,和配置为与所述胎体帘布层的橡胶层相接的第2层的复合层构成。

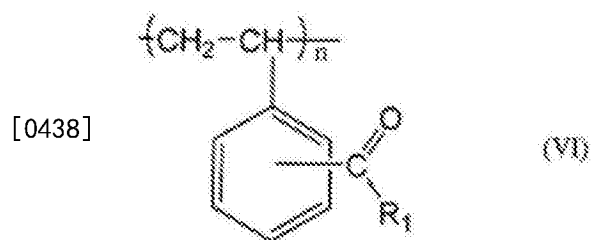
[0433] 所述第1层为含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SIBS”。)的苯乙烯嵌段部分由具有不饱和键的酰氯或酸酐改性的SIBS改性共聚物的热塑性弹性体组合物。

[0434] 此外所述第2层为含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下,也记做“SIS”。)及苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物(以下,也记做“SIB”。)中的至少任意一种的弹性体组合物。

[0435] <第1层>

[0436] 所述第1层为含有弹性体成分的10质量%~100质量%的SIBS改性共聚物的组合物。此处SIBS改性共聚物为其苯乙烯嵌段部分由具有不饱和键的酰氯或酸酐改性的物质,分子链中含有下式(VI)的化学构造。

[0437] [化6]



[0439] 式中(VI)中, R^1 是具有官能团的一价的有机基团。

[0440] 本发明中改性所使用的具有不饱和键的酰氯可以举例如甲基丙烯酰氯、甲基丙烯酰溴、甲基丙烯酰碘、丙烯酰氯、丙烯酰溴、丙烯酰碘、巴豆酰氯及巴豆酰溴。特别地适合甲基丙烯酰氯、丙烯酰氯。

[0441] 此外酸酐是可以举例如乙酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐等等,特别地适合乙酸酐。也可以同时使用二种以上的此类化合物。因为通过所述改性向SIBS导入了不饱和基团,可以使用交联剂进行交联。

[0442] 如上所述,SIBS改性共聚物的混合量为弹性体成分的10~100质量%,优选为30~

100质量%的范围。SIBS改性共聚物的混合量不足弹性体成分的10质量%时,其不能与第1层和第2层及胎体帘布层橡胶的充分地硫化粘合。

[0443] SIBS改性共聚物中具有不饱和键的酰氯及酸酐的含量为1%重量以上,优选为5重量%以上,30重量%以下。SIBS改性共聚物的交联可以使用传统的方法,例如,可为加热引发的热交联、交联剂引发的交联。此处作为交联剂,可以使用有机过氧化物,例如,过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷等等。有机过氧化物的混合量相对于热塑性弹性体成分100质量份优选为0.1~3.0质量份的范围。

[0444] 本实施方式中,第1层的弹性体组合物作为交联剂可以同时使用多官能性乙烯基单体,例如二乙烯基苯、三烯丙基氰脲酸酯,或多官能性甲基丙烯酸酯单体,例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、烯丙基甲基丙烯酸酯,这种情况下,可期待交联后的组合物的屈挠裂纹特性提高。

[0445] SIBS改性共聚物通过异丁烯嵌段,SIBS改性共聚物形成的膜具有优异的耐空气透过性。此外SIBS改性共聚物,因为SIBS中导入了不饱和基团,可以热交联及由交联剂引发的交联,改善了拉伸强度、断裂伸长率及永久应变等基本特性,以及改善了屈挠裂纹特性及耐空气透过性等作为内衬层的特性。

[0446] 制造在内衬层应用有含有SIBS改性共聚物的弹性体组合物形成的聚合物膜的充气轮胎时,可以确保耐空气透过性。因此,不必使用卤代丁基橡胶等传统上为了赋予耐空气透过性而被使用的高比重的卤代橡胶,即使使用也可以减少其使用量。由此可实现轮胎的轻量化,得到提高燃油经济性的效果。

[0447] SIBS改性共聚物的分子量没有特别限制,从流动性、成形加工性、橡胶弹性等角度出发,优选基于GPC测定的重均分子量为50,000~400,000。重均分子量不足50,000的话,拉伸强度、拉伸伸长率可能降低,超过400,000的话,挤出加工性可能恶化,因而不优选。从改善耐空气透过性与耐久性的角度出发,SIBS改性共聚物中苯乙烯成分的含量为10~30质量%,优选为14~23质量%。

[0448] 关于该SIBS,从橡胶弹性与操作性(聚合度不足10,000时为液态)的角度出发,优选其共聚物中各嵌段的聚合度是:异丁烯为10,000~150,000左右,此外苯乙烯为5,000~30,000左右。

[0449] <SIBS改性共聚物的制造>

[0450] SIBS可以通过通常的乙烯基系化合物的活性阳离子聚合法得到。例如,日本专利特开昭62-48704号公报以及日本专利特开昭64-62308号公报中公开了异丁烯可以与其他乙烯基化合物进行活性阳离子聚合,通过对乙烯基化合物使用异丁烯和其他的化合物,可以制造聚异丁烯系嵌段共聚物。

[0451] SIBS改性共聚物可以采用例如以下的方法制造。可分离式烧瓶中加入苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物后,聚合容器内用氮气置换。然后加入以分子筛干燥的有机溶剂(例如,正己烷及丁基氯),进一步地加入甲基丙烯酰氯。最后,搅拌溶液的同时加入三氯化铝进行反应。反应开始一定时间后,向反应溶液中加入规定量的水搅拌中止反应。使用大量的水对反应溶液进行数回以上的水洗,进一步地将其缓慢地滴加进入大量的甲醇和丙酮混合溶剂中,沉淀聚合物,将得到的聚合物通过真空干燥,从而得到SIBS改性共聚物。另外

SIBS改性共聚物的制造方法,由例如专利第4551005号公报所公开。

[0452] <含有SIBS改性共聚物的弹性体组合物>

[0453] 所述第1层为含有SIBS改性共聚物的弹性体组合物。即,弹性体成分中含有SIBS改性共聚物10质量%以上,进一步优选为35质量%以上。此处弹性体成分适合使用苯乙烯系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体等等。

[0454] 第1层的厚度为0.05~0.6mm。第1层的厚度不足0.05mm的话,内衬层中应用由第1层与第2层形成的聚合物积层体的生胎进行硫化时,则可能出现第1层在加压压力下破裂、得到的轮胎发生漏气的现象。另一方面,第1层的厚度超过0.6mm的话,轮胎重量增加,燃油经济性降低。第1层的厚度进一步地优选为0.05~0.4mm。第1层可以采用挤出成形、压延成形等将热塑性树脂、热塑性弹性体成膜的通常方法。

[0455] <第2层>

[0456] 所述第2层为含有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)及苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物(SIB)中的任意一种的热塑性弹性体的组合物。此外第2层可以含有SIBS改性共聚物、苯乙烯系热塑性弹性体或橡胶成分。SIBS改性共聚物为热塑性弹性体成分总体的5~80质量%,进一步优选为10~80质量%的范围。SIBS改性体共聚物,不足5质量%时,其与第1层的硫化粘合力可能降低,超过80质量%的话,其与胎体帘布层的粘合力可能会降低。

[0457] 此处苯乙烯系热塑性弹性体为含有苯乙烯嵌段作为硬链段的共聚物。例如,可以使用与实施方式1-1相同的物质。

[0458] <与SIBS的混合物>

[0459] 本发明中第2层可以由SIS和SIBS的混合物、或SIB和SIBS的混合物构成。该情况下,SIBS的混合量调整为弹性体成分的10~80质量%的范围。SIBS较10质量%低的话,与第1层的粘合性趋于降低,SIBS超过80质量%的话,与胎体帘布层的粘合性趋于降低。

[0460] <增粘剂>

[0461] 本实施方式中,所述第1层及第2层的至少任意一层中,相对于弹性体成分100质量份,可以混合0.1~100质量份范围的增粘剂。此处“增粘剂”是指,用于增进热塑性弹性体组合物的粘附性的添加剂。例如可以使用与实施方式4-1相同的物质。

[0462] 所述增粘剂,相对于第1层的弹性体成分100质量份可混合0.1~100质量份,优选1~50质量份的范围。当增粘剂不足0.1质量份时,与第2层的硫化粘合力不足,另一方面,超过100质量份的话,则粘附性过高,加工性、生产率降低,进一步地阻气性下降。

[0463] 第2层配置于轮胎内侧的第1层和胎体帘布层之间,被要求与这两者均具粘合性。因此所述增粘剂,相对于第2层的弹性体成分100质量份可混合0.1~100质量份,优选1~50质量份的范围。当增粘剂不足0.1质量份时,与第1层的硫化粘合力不足,另一方面,超过100质量份的话,则粘附性过高,加工性、生产率降低,进一步地阻气性下降。

[0464] <橡胶成分>

[0465] 第1层或第2层的弹性体组合物中可以混合橡胶成分。通过橡胶成分的混合,提供了与邻接的胎体帘布层的未硫化状态的粘附性,通过硫化可以提高与胎体帘布层或隔离胶的硫化粘合性。

[0466] 橡胶成分优选含有从天然橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁二烯橡胶及丁基橡胶形成的组中所选择的至少1种。橡胶成分的混合量优选为聚合物成分100质量份中5~75质量%的

范围。

[0467] <紫外线吸收剂及抗氧化剂>

[0468] 本实施方式中,弹性体组合物添加有紫外线吸收剂。紫外线吸收剂吸收波长290nm以上的紫外线区域的光,防止高分子化合物的分子链的劣化。例如,二苯甲酮系、水杨酸酯系以及苯并三唑系紫外线吸收剂会吸收高分子化合物最易劣化的波长320nm~350nm附近的紫外线光。通过将该波长区域的光转换为振动能量或热能量,具有防止高分子化合物吸收的功能。特别地,苯并三唑系紫外线吸收剂可以吸收宽幅的紫外线光。在这里,紫外线吸收剂例示如下。

[0469] [苯并三唑系紫外线吸收剂]

[0470] 作为苯并三唑系紫外线吸收剂,可以举例有TINUVIN P/FL(BASF社制,分子量225,熔点128~132℃,最大吸收波长341nm)(2-(2-羟基-苯并三唑-2-基)-对甲苯酚)、TINUVIN234(BASF社制,分子量447.6,熔点137~141℃,最大吸收波长343nm)(2-[2-羟基-3,5-双(α,α'-二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑)、TINUVIN 326/FL(BASF社制,分子量315.8,熔点138~141℃,最大吸收波长353nm)、ADK STAB LA-36(株式会社ADEKA制)(2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑)、TINUVIN 237(BASF社制,分子量338.4,熔点139~144℃,最大吸收波长359nm)(2,4-二叔丁基-6-(5-氯苯并三唑-2-基-)苯酚)、TINUVIN 328(BASF社制,分子量351.5,熔点80~88℃,最大吸收波长347nm)(2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑)、以及TINUVIN 329/FL(BASF社制,分子量323,熔点103~105℃,最大吸收波长343nm)(2-(2-羟基-苯并三唑-2-基)-4-叔辛基苯酚)。

[0471] [液态紫外线吸收剂]

[0472] 作为液态紫外线吸收剂,可以举例有TINUVIN 213(BASF社制,熔点-40℃,最大吸收波长344nm)(5-(2-羟基-苯并三唑-2-基)-4-羟基-3-叔丁基苯丙酸甲酯)、TINUVIN 571(BASF社制,分子量393.6,熔点-56℃,最大吸收波长343nm)(2-(2-羟基-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-十二烷基苯酚)、TINUVIN 1577FF(BASF社制,分子量425,熔点148℃,最大吸收波长274nm)(2-[4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(己氧基)苯酚)。

[0473] [二苯甲酮系紫外线吸收剂]

[0474] 作为二苯甲酮系紫外吸收剂,可以举例有CHIMASSORB 81/FL(BASF社制,分子量326.4,熔点48~49℃)(2-羟基-4-(辛氧基)二苯甲酮)。

[0475] [苯甲酸酯系紫外线吸收剂]

[0476] 作为苯甲酸酯系紫外线吸收剂,可以举例有TINUVIN 120(BASF社制,分子量438.7,熔点192~197℃,最大吸收波长265nm)(2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯)。

[0477] [受阻胺系稳定剂]

[0478] 作为受阻胺系稳定剂,可以举例有CHIMASSORB 2020FDL(BASF社制,分子量2600~3400,熔点130~136℃)(二丁基胺1,3,5-三嗪·N,N-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1,6-己二胺·N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁胺的缩聚物)、CHIMASSORB944FDL(BASF社制,分子量2000~3100,熔点100~135℃)(聚[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基]{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基}亚氨基]))、TINUVIN 622LD(BASF社制,分子量3100~4000,熔点55~70℃)(丁二酸1-[2-(4-羟

基-2,2,6,6-四甲基哌啶)乙酯]]、TINUVIN 144(BASF社制,分子量685,熔点146~150℃)(2-丁基-2-[3,5-二(叔丁基)-4-羟基苄基]双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丙二酸酯、TINUVIN 292(BASF社制,分子量509)(双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯)、TINUVIN 770DF(BASF社制,分子量481,熔点81~85℃)(双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯)。

[0479] 本发明中,通过向热塑性弹性体组合物添加氧化钛,抑制紫外线透过,可以防止紫外线照射引起的劣化。此外,将氧化钛添加在热塑性弹性体中时,可能会因分散不良造成耐久性恶化,因此混合时应注意均匀分散。

[0480] 此外,所述弹性体组合物优选含有抗氧化剂。抗氧化剂作为自由基补足剂发挥功能,主要通过补足碳自由基防止高分子的分子链的劣化。抗氧化剂例示如下。特别地优选同时使用紫外线吸收剂和抗氧化剂。本发明中所使用抗氧化剂例示如下。

[0481] [受阻酚系抗氧化剂]

[0482] IRGANOX1010(BASF制)、ADK STAB AO-60(株式会社ADEKA制)、SUMILIZER BP-101(住友化学株式会社制)(季戊四醇·四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]]、IRGANOX1035(BASF制)(2,2-硫代二乙撑双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]]、IRGANOX1076(BASF制)(十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯)、IRGANOX1098(BASF制)(N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺))、IRGANOX1135(BASF制)(异辛基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯)、IRGANOX1330(BASF制)(1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯)、IRGANOX1726(BASF制)(4,6-双(十二烷基硫代甲基)-邻甲酚)、IRGANOX1425(BASF制)(双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯)钙(50%),聚乙烯蜡(50%))、IRGANOX1520(BASF制)(2,4-双[(辛基硫代)甲基]邻甲酚)、IRGANOX245(BASF制)(三甘醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苄基)丙酸]酯)、IRGANOX259(BASF制)(1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸]酯)、IRGANOX3114(BASF制)(三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-异氰脲酸酯)、IRGANOX5057(BASF制)(辛基化二苯胺)、IRGANOX565(BASF制)(2,4-双(正辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪)、Cyanox CY1790(Sun Chemical(サンケミカル)株式会社制)(1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸)ADK STAB AO-40(株式会社ADEKA制)、SUMILIZER BBM(住友化学株式会社制)(4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚))、ADK STAB AO-50(株式会社ADEKA制)、SUMILIZER BP-76(住友化学株式会社制)(十八烷基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯)、ADK STAB AO-80(株式会社ADEKA制)、SUMILIZER GA-80(住友化学株式会社制)(3,9-双[1,1-二甲基-2-[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酸基]乙基]2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]-十一烷)。

[0483] [磷系抗氧化剂]

[0484] 磷系抗氧化剂被用作过氧化物分解剂,热加工成型时的抗氧化功能良好,例示如下。

[0485] IRGAFOS12(BASF制,分子量1462.9)(6,6',6''-[氮川三(乙烯氧基)]三(2,4,8,10-四叔丁基苯并[d,f][1,3,2]二噁磷杂庚英))、IRGAFOS38(BASF制,分子量514)(双(2,4-二叔丁基-6-甲基苄基)亚磷酸乙酯)、IRGAFOS168(BASF制,分子量646)、ADK STAB 2112(株式会社ADEKA制)、SUMILIZER P-16(住友化学株式会社制)(三(2,4-二叔丁基苄基)亚磷酸

酯)、ADK STAB PEP-8(株式会社ADEKA制)(二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯)、ADK STAB PEP-36(株式会社ADEKA制)(双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯)。

[0486] [羟胺系]

[0487] IRGASTAB FS 042(BASF制)(N,N-双十八烷基羟胺)、[受阻酚/磷混合系抗氧化剂] IRGANOX B 225(BASF制)(IRGAFOS168:IRGANOX1010=1:1)、IRGANOX215(BASF制)(IRGAFOS168:IRGANOX1010=2:1)、IRGANOX220(BASF制)(IRGAFOS168:IRGANOX1010=3:1)、IRGANOX921(BASF制)(IRGAFOS168:IRGANOX1076=2:1)。

[0488] [吸氧剂]

[0489] 本实施方式中的抗氧化剂是包含吸氧剂的概念。吸氧剂可以使用具有捕捉空气中的氧的能力的一般的吸氧剂,可举出例如,利用铁粉的氧化反应而吸收空气中的氧的铁粉末吸氧剂,通常,对于表面积 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上的铁粉100质量份,组合使用 $0.1\sim 50$ 质量份的卤化金属,例如氯化钠、溴化钠、氯化钙、氯化镁等碱金属或碱土金属的氯、溴、碘等的卤化物。作为它们两者的混合物,也可以是铁粉表面被卤化金属覆盖。

[0490] 另外,本实施形态使用的吸氧剂中,也可再组合含浸了水分的沸石等多孔性粒子,可以进一步促进所述氧引起的铁的氧化。特别地,作为碳自由基的自由基捕获剂,优选受阻酚系抗氧化剂。

[0491] 本实施方式中,对于上述紫外线吸收剂以及抗氧化剂,可以使用它们中的至少1种或2种以上组合。特别地,优选组合使用苯并三唑系紫外线吸收剂和受阻酚系抗氧化剂。

[0492] [紫外线吸收剂/抗氧化剂的混合量]

[0493] 含有苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物的弹性体组合物容易受波长290nm以上区域的紫外线引起的劣化。因此通过在弹性体组合物中混合紫外线吸收剂,可以吸收高分子化合物最易劣化的波长320nm $\sim$ 350nm附近的光,将其转换为无害的振动能量或热能量,由此保护弹性体组合物不受紫外线影响。此处紫外线吸收剂的概念包括光稳定剂。

[0494] 另一方面,弹性体组合物因轮胎行驶时的屈挠疲劳会产生自由基,自由基会诱发主链的连锁劣化,容易造成弹性体组合物发生裂纹、破坏。因此,通过添加抗氧化剂,具有补足因屈挠疲劳而产生的自由基,防止劣化的功能。

[0495] 本实施方式,第1层的弹性体组合物含有紫外线吸收剂以及抗氧化剂中的至少任意一种,这些化合物的混合量为弹性体成分的0.5质量% $\sim$ 40质量%的范围。不足0.5质量%的话,不具备防止紫外线引起的劣化、防止氧引起的氧化劣化的效果。另一方面,该配方比例超过40质量%的话,弹性体组合物的耐久性降低。优选紫外线吸收剂以及抗氧化剂为弹性体成分的2.0质量% $\sim$ 20质量%。

[0496] <第1层和第2层的复合层>

[0497] 本实施方式中内衬层由所述第1层和第2层的复合层构成。此处第1层、第2层为热塑性弹性体的组合物,在硫化温度例如 $150^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 下,在模具中为软化状态。热塑性弹性体为软化状态是指其为分子运动性提高了的固体和液体的中间状态。此外,软化状态中比固体状态反应性提高,因而与邻接部件发生粘附、粘合。因此,为了防止热塑性弹性体的形状变化或与邻接部件的粘附、熔融粘着等,制造轮胎时需要有冷却工序。冷却工序是轮胎硫化后在 $10\sim 300$ 秒间急速冷却至 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ 将气囊内部冷却。作为冷却媒介,可以使用从空气、水蒸气、水及油中选择的一种以上。通过采用该冷却工序,容易形成 0.9mm 以下的薄内衬

层。

[0498] 其次,内衬层在硫化轮胎中与胎体帘布层间的配置状态具体地如图9(a)所示。图9(a)中,复合层PL由第1层PL1及第2层PL2构成。该复合层PL适用于充气轮胎的内衬层时,如果第2层PL2以与胎体帘布层C相接的方式朝向轮胎半径方向外侧而设置,则轮胎的硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体帘布层C的粘合强度。因此,得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性。

[0499] <充气轮胎的制造方法>

[0500] 本发明的充气轮胎可以使用传统的制造方法。使用所述复合层PL制造内衬层。可以通过将所述内衬层应用于充气轮胎11的生胎,与其他部件一起硫化成形而制造。将复合层PL配置于生胎时,复合层PL的第2层PL2以与胎体帘布层C连接的方式朝向轮胎半径方向外侧配置。像这样配置时,轮胎硫化工序中,可以提高第2层PL2与胎体6的粘合强度。得到的充气轮胎由于内衬层与胎体帘布层C的橡胶层良好地粘合,因而能够具有优异的耐空气透过性。

[0501] 实施例1

[0502] <聚合物积层体>

[0503] 按照表1、表2的配方制造本发明的内衬层中使用的第1层及第2层,用于聚合物积层体的制造。此处使用的聚合物成分及配方成分如下所述。

[0504] [SIBS]

[0505] 使用钟渊(カネカ)株式会社制造的“SIBSTAR(シブスター)102(肖氏A硬度25,苯乙烯成分含量25质量%,重均分子量:100,000)。

[0506] 依照表1及表2所示的配方,将所述SIBS与聚合物混合物成分和有机化处理粘土矿物或无机粘土矿物在双轴挤出机(螺杆直径:φ50mm,L/D:30,机筒温度:220℃)中颗粒化。

[0507] [SIS]

[0508] 使用科腾聚合物株式会社制造的D1161JP(苯乙烯成分含量15质量%、重均分子量:150,000)

[0509] [SIB]

[0510] 向带搅拌机的2L反应容器中,加入甲基环己烷(经分子筛干燥)589mL、正丁基氯(经分子筛干燥)613mL、枯基氯(Cumyl chloride)0.550g。将反应容器冷却至-70℃后,添加α-皮考啉(2-甲基吡啶)0.35mL、异丁烯179mL。进而加入四氯化钛9.4mL开始聚合,在-70℃下搅拌溶液的同时反应2.0小时。接着,向反应容器中添加苯乙烯59mL,再继续反应60分钟后,添加大量的甲醇终止反应。从反应溶液中除去溶剂等后,将聚合物溶解于甲苯,水洗2次。将该甲苯溶液加入甲醇混合物中,使聚合物沉淀,将得到的聚合物在60℃下干燥24小时,得到苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(苯乙烯成分含量:15质量%、重均分子量:70,000)。

[0511] [聚酰胺系聚合物]

[0512] 宇部兴产株式会社制造的“UBESTA XPA 9040”(肖氏D硬度:40)。
[乙烯-乙烯醇共聚物]

[0513] KURARAY株式会社制造的“EVAL E105”。

[0514] [氯化丁基胶]

[0515] 艾克森美孚株式会社制造的“埃克森氯化丁基胶1068(Exxon Chlorobutyl 1068)”

[0524]

		比较例 1-1	比较例 1-2	比较例 1-3	比较例 1-4	比较例 1-5	比较例 1-6	比较例 1-7	比较例 1-8	比较例 1-9	比较例 1-10
第 1 层	SIBS [phr]	-	90	90	90	50	100	-	-	90	90
	聚醚胺系聚合物 [phr]	-	10	10	10	50	-	100	-	10	10
	乙烯乙醇共聚物 [phr]	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	氯化丁基胶 [phr]	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NR [phr]	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	有机化处理粘土矿物 [phr]	-	-	-	-	30	30	30	30	-	-
	无机粘土矿物 [phr]	-	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-
	碳 [phr]	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SIBS 层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	SIS [phr]	100	100	-	100	100	100	100	100	100	100
第 2 层	SIB [phr]	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	SIS 层的厚度 [mm]	0.05	0.05	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	SIB 层的厚度 [mm]	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-
	内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
	帘布层尺寸 [mm]	1250	1300	1260	700	1250	1250	1250	1250	1250	1250
第 3 层	内衬层/帘布层厚度方向错开量 [mm]	50	0	40	600	50	50	50	50	50	50
	气泡有无	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	原橡胶纹扩展指数	100	102	100	99	98	99	99	99	89	88
	滚动阻力指数	100	99	99	98	99	99	98	99	99	99
	静态气压降低率 (%)	2.9	2.9	2.8	2.9	2.7	2.7	2.8	2.9	3.1	3.2
	综合判定	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	一致性	100	97	97	98	96	99	98	97	99	98

[0525] 在所述聚合物成分中添加各种配合剂制备组合物。配合剂使用以下的物质。另外，第1层及第2层中使用如表3所示的共通的配合剂。

[0526] [表3]

[0527]

配合剂	phr.
硬脂酸	3
氧化锌	5
防老剂	1
硫化促进剂	1
硫	0.5

- [0528] 硬脂酸：花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナツクS30)”
- [0529] 氧化锌(ZnO)：三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”
- [0530] 防老剂：大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”
- [0531] 硫化促进剂：大内新兴化学株式会社制的“Nocceler DM”
- [0532] 硫：鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”。
- [0533] <未硫化橡胶薄片>
- [0534] 本发明中，未硫化橡胶薄片使用胎体帘布层，其贴胶(トツピングゴム)的配方如下所述。
- [0535] <贴胶的配方A>
- | | |
|----------|---------|
| 天然橡胶(注1) | 100 质量份 |
| 炭黑(注2) | 50 质量份 |
| 氧化锌(注3) | 3 质量份 |
- [0536] 防老剂(注4) 0.2 质量份
- | | |
|-----------|-------|
| 硫(注5) | 1 质量份 |
| 硫化促进剂(注6) | 1 质量份 |
| 硫化助剂(注7) | 1 质量份 |
- [0537] (注1)TSR20
- [0538] (注2)东海碳株式会社制造的“Seast V”(N660, N₂SA:27m²/g)
- [0539] (注3)氧化锌(ZnO)：三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”
- [0540] (注4)大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”
- [0541] (注5)鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”
- [0542] (注6)大内新兴化学株式会社制造的“Nocceler DM”
- [0543] (注7)硬脂酸：花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナツクS30)”
- [0544] <充气轮胎的制造>
- [0545] 基于上述的组装工序、裁剪工序、接合工序实施本发明的充气轮胎的制造。具体参考表1及表2所示，制造比较例、实施例的充气轮胎。另外硫化是在170℃下20分钟加压成型，不从硫化模具中取出在100℃进行3分钟冷却后，取出硫化轮胎，制造具有如图8所示的基本构造的195/65R15尺寸的轮胎。
- [0546] 实施例1-1～1-3是内衬层的第1层为在SIBS和聚酰胺系聚合物的混合系中混合有机化处理粘土矿物0.1质量份，第2层使用SIS或SIB，内衬层和胎体的错开距离分别为50mm、500mm、250mm。
- [0547] 实施例1-4～1-6是内衬层的第1层为在SIBS和聚酰胺系聚合物的混合系中混合有机化处理粘土矿物30质量份，第2层使用SIS或SIB，内衬层和胎体的错开距离分别为50mm、500mm、250mm。
- [0548] 实施例1-7～1-9是内衬层的第1层为在SIBS和聚酰胺系聚合物的混合系中混合有机化处理粘土矿物50质量份，第2层使用SIS或SIB，内衬层和胎体的错开距离分别为50mm、500mm、250mm。

[0549] 实施例1-10~1-12是内衬层的第1层为在SIBS和聚酰胺系聚合物及乙烯乙二醇共聚物的混合系中混合有机化处理粘土矿物30质量份,第2层使用SIS或SIB,内衬层和胎体的错开距离分别为50mm、500mm、250mm。

[0550] 比较例1-1的内衬层的第1层是氯化丁基胶和NR的混合系。比较例1-2~1-4是内衬层的第1层混合无机粘土矿物,错开距离不同的例子。比较例1-6~1-8是第1层的聚合物的混合与本发明不同的例子。比较例1-9,1-10是第1层中没有混合有机化处理粘土矿物的例子。

[0551] 实施例1-1~1-12中任意一例均在气泡性能、屈挠裂纹扩展性、滚动阻力性及静态气压降低率的综合的判定、进一步地轮胎的一致性上表现优良。

[0552] <性能试验>

[0553] 对于如上所述制造的充气轮胎,以如下的方法进行性能评价。

[0554] <气泡性能>

[0555] 从外观检查硫化后的轮胎内侧,按以下标准评价。

[0556] A:外观上,每个轮胎中直径5mm以下的气泡数为0个,且直径超过5mm的气泡数为0个的情况。

[0557] B:外观上,每个轮胎中直径5mm以下的气泡数为1~3个,且直径超过5mm的气泡数为0个的情况。

[0558] C:外观上,每个轮胎中直径5mm以下的气泡数为4个以上,且直径超过5mm的气泡数为1个以上的情况。

[0559] <屈挠裂纹扩展试验>

[0560] 屈挠裂纹扩展试验评价内衬层是否存在破裂或剥离。将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,轮胎内压设定为比通常情况低的内压150kPa、在负荷600kg、速度100km/h、行驶距离20,000km的条件下观察轮胎的内部,测定裂纹、剥离的数量。以比较例1-1为基准,将各实施例、比较例的抗裂纹扩展性基于如下式显示为指数。指数值越大,表示屈挠裂纹扩展越小。

[0561] (屈挠裂纹扩展指数)=(比较例1-1的裂纹数量)/(各实施例、比较例的裂纹数量)×100

[0562] <滚动阻力指数>

[0563] 使用株式会社神户制钢所制造的滚动阻力试验机,将试制轮胎安装于JIS规格的轮辋15×6JJ上,在负荷3.4kN、气压230kPa、速度80km/小时的条件下,室温(30℃)下行驶,测定滚动阻力。并且通过下述计算式,以比较例1-1作为基准值100,将实施例、比较例的滚动阻力变化率(%)用指数表示。并且,滚动阻力变化率越大,表示滚动阻力越小。

[0564] 滚动阻力指数=(比较例1-1的滚动阻力/各实施例、比较例的滚动阻力)×100

[0565] <静态气压降低率>

[0566] 将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,封入初期气压300kPa,在室温下放置90天,计算一个月的气压下降率。数值越小,气压越不易下降,越理想。

[0567] <一致性(RFV)>

[0568] 依据JASO C607:2000的“汽车轮胎一致性试验方法”,测定径向力震动(RFV),以比较例1-1作为相对值100评价为指数。数值越大,表示一致性越良好。测定条件为轮辋8.0×

17、轮胎转动速度60rpm、气压200kPa、垂直负荷4000kN。

[0569] <综合判定>

[0570] 判定A为须满足如下全部条件的例子。

[0571] (a)气泡性能为A评价(b)屈挠抗裂纹扩展性为100以上(c)滚动阻力变化率为100以上(d)静态气压降低率(%/月)为2.6以下

[0572] 判定B为满足如下的条件中的任意一项的情况。符合多个判定时,采用评价较低的判定。

[0573] (a)气泡性能为B评价或C评价。(b)屈挠抗裂纹扩展性低于100。(c)滚动阻力变化率低于100。(d)静态气压降低率(%/月)为2.7以上。

[0574] 实施例2

[0575] <内衬层的制造>

[0576] 按照表4、5所示的混合方法,将各种配合剂投入双轴挤出机(螺杆直径:φ50mm,L/D:30,机筒温度:220℃)进行颗粒化。将其使用挤出机(螺杆直径:φ80mm,L/D:50,模具间隙宽度:40mm,机筒温度:220℃),在螺杆转速80rpm、挤出速度约9m/分钟的条件下,挤出为薄片。

[0577] [表4]

[0580]

	比较例 2-1	比较例 2-2	比较例 2-3	比较例 2-4	比较例 2-5	比较例 2-6	比较例 2-7	比较例 2-8	比较例 2-9	比较例 2-10	比较例 2-11
第1层	BR/NR (注1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	填料 (注2)	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SIBS (注3)	-	99.5	99.5	100	100	95	95	99.5	60	100
	聚丁烯 (注4)	-	0.5	0.5	-	-	-	-	0.5	40	-
	环烷系油 (注5)	5	-	-	-	-	5	5	-	-	-
第2a层	层的厚度 [mm]	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5
	SIS [phr] (注6)	-	99.5	99.5	100	-	95	-	-	-	-
	SIB [phr] (注7)	-	-	-	-	100	-	95	-	-	-
	聚丁烯 (注4)	-	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-
	环烷系油 (注5)	-	-	-	-	-	5	5	-	-	-
第2b层	层的厚度 [mm]	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-
	SIS [phr] (注6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SIB [phr] (注7)	-	99.5	99.5	100	100	95	95	-	-	-
	聚丁烯 (注4)	-	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-
	环烷系油 (注5)	-	-	-	-	-	5	5	-	-	-
内衬层尺寸 [mm]											
胎体帘布层 帘布层尺寸 [mm]											
内衬层胎体帘布层宽度方向延伸量 [mm]											
硫化结合力指数											
气泡有无											
屈挠裂纹扩展指数											
滚动阻力指数											
静态气压降低率 (%)											
—散件											

[0581] (注1) IIR: 艾克森美孚株式会社制造的“埃克森氯化丁基胶1068 (Exxon Chlorobutyl1068)”。

[0582] (注2) 碳: 东海碳株式会社制造的“Seast V” (N660, N₂SA: 27m²/g)。

[0583] (注3) SIBS: 钟渊株式会社制造的“SIBSTAR (シブスター) 102T” (肖氏A硬度25, 苯乙烯含量25质量%)。

[0584] (注4) 聚丁烯: 新日本石油株式会社制造的“日石聚丁烯Grade (グレード) HV300” (数均分子量300)。

[0585] (注5) 环烷系油: 出光兴产株式会社制造的“Diana Process Oil NM280”。

[0586] (注6)SIS:科腾聚合物株式会社制造的D1161JP(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物,重均分子量:150,000,苯乙烯单元含量15质量%、)。

[0587] (注7)SIB:

[0588] 向带搅拌机的2L反应容器中,加入甲基环己烷(经分子筛干燥)589mL、正丁基氯(经分子筛干燥)613mL、枯基氯(Cumyl chloride)0.550g。将反应容器冷却至-70℃后,添加 α -皮考啉(2-甲基吡啶)0.35mL、异丁烯179mL。进而加入四氯化钛9.4mL开始聚合,在-70℃下搅拌溶液的同时反应2.0小时。接着,向反应容器中添加苯乙烯59mL,再继续反应60分钟后,添加大量的甲醇终止反应。从反应溶液中除去溶剂等后,将聚合物溶解于甲苯,水洗2次。将该甲苯溶液加入甲醇混合物中,使聚合物沉淀,将得到的聚合物在60℃下干燥24小时,得到苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物。

[0589] 苯乙烯成分含量:15质量%重均分子量:70,000

[0590] 另外,表4、表5的配方中,以IIR/NR、SIBS、聚丁烯及环烷系油类的合计量作为100质量份表述。填料的混合量是以所述聚合物成分的合计量为100质量份的情况下表示的混合份。

[0591] <未硫化橡胶薄片>

[0592] 本发明中,未硫化橡胶薄片使用胎体帘布层,其贴胶的配方如下所述。

[0593] <贴胶的配方A>

天然橡胶(注1) 100 质量份

炭黑(注2) 50 质量份

氧化锌(注3) 3 质量份

[0594] 防老剂(注4) 0.2 质量份

硫(注5) 1 质量份

硫化促进剂(注6) 1 质量份

硫化助剂(注7) 1 质量份

[0595] (注1)TSR20

[0596] (注2)东海碳株式会社制造的“Seast V”(N660,N₂SA:27m²/g)

[0597] (注3)氧化锌(ZnO):三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”

[0598] (注4)大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”

[0599] (注5)鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”

[0600] (注6)大内新兴化学株式会社制造的“Nocceler DM”

[0601] (注7)硬脂酸:花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナックS30)”

[0602] <充气轮胎的制造>

[0603] 基于上述的组装工序、裁剪工序、接合工序实施本发明的充气轮胎的制造。具体参考表4、5所示,制造比较例、实施例的充气轮胎。另外硫化是在170℃下20分钟加压成型,不从硫化模具中取出在100℃进行3分钟冷却后,取出硫化轮胎,制造具有如图8所示基本构造的195/65R15尺寸的轮胎。

[0604] 实施例任意一例均基于图5,通过使内衬层为1300mm,改变胎体帘布层的尺寸,将

错开距离(量)L分别改变为各自50mm、500mm、250mm。

[0605] <性能试验>

[0606] 对于如上所述制造的充气轮胎,以如下的方法进行性能评价。

[0607] (a)第1层的硫化粘合力

[0608] 贴合第1层与未硫化橡胶薄片,170℃加热20分钟,制作测定硫化粘合力用的样品。通过拉伸剥离试验测定剥离力作为硫化粘合力。得到的数值以比较例2-1作为标准(100),对于各实施例、各比较例的第1层的硫化粘合力,通过下述计算式将其表示为指数。另外,数值越大,表示硫化粘合力越强,越理想。

[0609] (硫化粘合力指数)=(各实施例、各比较例的硫化粘合力)/(比较例2-1的硫化粘合力)×100

[0610] <气泡性能>

[0611] 检查硫化后的轮胎内侧,按以下标准评价。

[0612] A:外观上,每个轮胎中直径5mm以下的气泡数为0个,且直径超过5mm的气泡数为0个的情况。

[0613] B:外观上,每个轮胎中直径5mm以下的气泡数为1~3个,且直径超过5mm的气泡数为0个的情况。

[0614] C:外观上,每个轮胎中直径5mm以下的气泡数为4个以上,且直径超过5mm的气泡数为1个以上的情况。

[0615] (C)屈挠裂纹扩展试验

[0616] 屈挠裂纹扩展试验是评价内衬层是否有破裂或剥离。将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,轮胎内压设定为比通常情况低的内压150kPa,在负荷600kg,速度100km/h,行驶距离20,000km的条件下观察轮胎的内部,测定裂纹、剥离的数量。基于比较例2-1,将各实施例、比较例的裂纹扩展性表示为指数。数值越大,表示屈挠裂纹扩展越小。

[0617] 屈挠裂纹扩展指数=(比较例2-1的裂纹数)/(各实施例、各比较例的裂纹数)×100

[0618] (d)滚动阻力指数

[0619] 使用株式会社神户制钢所制造的滚动阻力试验机,将试制轮胎安装于JIS规格的轮辋15×6JJ上,在负荷3.4kN、气压230kPa、速度80km/小时的条件下,室温(30℃)下行驶,测定滚动阻力。并且通过下述计算式,以比较例2-1作为基准值100,将实施例的滚动阻力变化率(%)用指数表示。并且,滚动阻力变化率越大,表示滚动阻力越小。

[0620] 滚动阻力指数=(比较例2-1的滚动阻力)/(各实施例、各比较例的滚动阻力)×100

[0621] (e)静态气压降低率

[0622] 将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,封入初期气压300kPa,在室温下放置90天,计算一个月的气压下降率。数值越小,气压越不易下降,越理想。

[0623] (f)一致性

[0624] 使用轮胎一致性试验机,依据JASO C607:2000的“汽车轮胎一致性试验方法”,测定径向力震动(RFV),以比较例2-1作为相对值100评价为指数。数值越大,表示一致性越好。测定条件为轮辋8.0×17、轮胎转动速度60rpm、气压200kPa、垂直负荷4000kN。

[0625] <评价结果>

[0626] 实施例2-1~2-3是第1层的SIBS中混合C4聚合物(聚丁烯)0.5质量%的例子,实施例2-4~2-6是第1层的SIBS、第2a层及第2b层中混合C4聚合物(聚丁烯)0.5质量%的例子。

[0627] 实施例2-7~2-9是第1层的SIBS中混合C4聚合物(聚丁烯)40质量%的例子,实施例2-10~2-12是第2a层及第2b层中混合C4聚合物(聚丁烯)40质量%的例子。

[0628] 比较例2-1是第1层使用IIR的例子,比较例2-2~2-4是第1层、第2a层、第2b层混合C4聚合物(聚丁烯)的例子,但内衬层和胎体帘布层宽度的错开量在本发明的范围外。

[0629] 比较例2-5~2-8是第1层、第2a层、第2b层没有混合C4聚合物(聚丁烯)的例子。比较例2-9~2-11是只使用第1层的例子。

[0630] 本发明的实施例的任意一例均在气泡性能、屈挠抗裂纹扩展性、滚动阻力性及静态空气降低率的综合判定中表现优良。

[0631] 实施例3

[0632] 以下,基于实施例对本发明的充气轮胎的制造方法进行说明。

[0633] <内衬层的制造>

[0634] 按照表6、7所示的配方,将各种配合剂投入双轴挤出机(螺杆直径: $\phi 50\text{mm}$,L/D:30,机筒温度: 220°C)进行颗粒化。将其使用挤出机(螺杆直径: $\phi 80\text{mm}$,L/D:50,模具间隙宽度:40mm,机筒温度: 220°C),在螺杆转速80rpm、挤出速度约9m/分钟条件下,挤出为薄片。

[0635] [表6]

[0636]

聚合物薄片(第1层)配方	实施例							比较例						
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
BR (注1)	60	-	77.5	-	95	-		100	-	-	50	-	98	-
NR (注2)	-	60	-	77.5	-	95		-	-	-	-	50	0	98
SIBS (注3)	40	40	22.5	22.5	5	5		-	100	100	50	50	2	2
配方(实施例)	-	-	-	-	-	-		50	-	-	-	-	-	-
炭黑 (注4)	3	3	3	3	3	3		3	-	3	3	3	3	3
硬脂酸 (注5)	5	5	5	5	5	5		5	-	5	5	5	5	5
氧化锌 (注6)	1	1	1	1	1	1		1	-	1	1	1	1	1
防老剂 (注7)	1	1	1	1	1	1		1	-	1	1	1	1	1
硫化促进剂 (注8)	1	1	1	1	1	1		1	-	1	1	1	1	1
硫 (注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
门尼粘度 (ML ₁₊₁₀ , 130℃)	28	29	31	31	44	45		50	8	11	25	25	45	46
与胎体层的未硫化粘附力指数	60	66	76	83	96	102		100	10	10	50	54	99	102
与胎体层的硫化粘合力指数	80	86	93	97	99	101		100	10	10	51	54	100	100
轻量化效果指数	140	140	125	125	110	110		100	210	210	150	150	101	101
滚动阻力指数	106	106	105	105	103	102		100	110	110	105	105	100	101
静态气压降低率 (%/月)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5		4	2.4	2.3	2.7	3.1	3.8	4
综合判定	A	A	A	A	A	A		C	C	C	C	C	B	B
一致性	110	110	109	113	113	115		100	95	90	95	95	95	95

[0637] [表7]

[0638]

第3层配方	例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SBS (注10)	100	100	-	-	-	-	10	-	-	10	-	-	80	80	5
SIB (注11)	-	-	100	100	-	-	-	10	-	-	10	-	-	-	-
氧化化SBS (注12)	-	-	-	-	100	100	-	-	10	-	-	10	-	-	-
天然橡胶 (注2)	-	-	-	-	-	-	90	80	90	-	-	-	20	-	95
丁基橡胶 (注1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	90	90	-	20	15
硬脂酸 (注5)	-	3	-	3	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氧化锌 (注6)	-	3	-	3	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
防老剂 (注7)	-	1	-	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫佐剂 (注8)	-	1	-	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫 (注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
与胎体层的未硫化黏附力指数	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
与胎体层的硫化黏合力指数	B	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B

[0639] (注1) IIR: 艾克森美孚株式会社制造的“埃克森氯化丁基胶1066(Exxon Chlorobutyl1066)”。

[0640] (注2) NR: 天然橡胶TSR20

[0641] (注3) SIBS: 钟渊株式会社制造的“SIBSTAR(シブスター)102T”(苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物, 重均分子量100,000, 苯乙烯单元含量15质量%, 肖氏A硬度25)

[0642] (注4) 炭黑: 东海碳株式会社制造的“SeastV”(N660, 氮气吸附比表面积: 27m²/g)

[0643] (注5) 硬脂酸: 花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナックS30)”。

[0644] (注6) 氧化锌: 三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”。

[0645] (注7) 防老剂: 大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”(N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺)。

[0646] (注8)硫化促进剂:大内新兴化学株式会社制的“Nocceler DM”(二-2-苯并噻唑二硫醚)。

[0647] (注9)硫:鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”。(注10)SIS:使用科腾聚合物(クレイトンポリマー)株式会社制造的“D1161JP”(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物,重均分子量:150,000,苯乙烯单元含量15质量%)。

[0648] (注11)SIB:所述(SIB的制造)中得到的SIB(苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物,重均分子量70,000,苯乙烯单元含量15质量%)

[0649] (注12)环氧化SBS:大赛璐(ダイセル)化学工业株式会社制造的“EPOFRIEND A1020”(环氧改性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物,重均分子量100,000,环氧当量500)

[0650] 另外,表6、表7的配方中,以IIR/NR、SIBS、SIS、SIB、环氧化SBS的合计量作为100质量份表述。填料的混合量是以所述聚合物成分的合计为100质量份的情况下表示的混合份。

[0651] <未硫化橡胶薄片>

[0652] 本发明中,未硫化橡胶薄片使用胎体帘布层,其贴胶的配方如下所述。

[0653] <贴胶的配方A>

天然橡胶(注1) 100 质量份

炭黑(注2) 50 质量份

氧化锌(注3) 3 质量份

[0654] 防老剂(注4) 0.2 质量份

硫(注5) 1 质量份

硫化促进剂(注6) 1 质量份

硫化助剂(注7) 1 质量份

[0655] (注1)TSR20

[0656] (注2)东海碳株式会社制造的“Seast V”(N660, N₂SA:27m²/g)

[0657] (注3)氧化锌(ZnO):三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”

[0658] (注4)大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”

[0659] (注5)鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”

[0660] (注6)大内新兴化学株式会社制造的“Nocceler DM”

[0661] (注7)硬脂酸:花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナックS30)”

[0662] <充气轮胎的制造>

[0663] 基于上述的组装工序、裁剪工序、接合工序实施本发明的充气轮胎的制造。具体参考表6所示,制造比较例、实施例的充气轮胎。另外硫化是在170℃下20分钟加压成型,不从硫化模具中取出,在100℃进行3分钟冷却后,取出硫化轮胎,制造具有如图8所示基本构造的195/65R15尺寸的轮胎。将内衬层的配方以及轮胎的成形方法与轮胎的评价结果一并示于表6~表8中。实施例任意一例均基于图5,通过使内衬层为1300mm,改变胎体帘布层的尺寸,将错开距离(量)L分别改变为50mm、500mm、250mm。

[0664] (实施例3-1~3-6,比较例3-1~3-7)

[0665] 实施例子3-1~3-6、比较例3-1~3-7是内衬层中使用SIBS和橡胶成分的混合物形

成的聚合物组合物薄片(仅第1层)的例子。其任意一例均以如下的条件成形轮胎。

[0666] 内衬层的厚度:0.25mm

[0667] 内衬层的长度:1300mm

[0668] 胎体帘布层的长度:800mm

[0669] 内衬层/胎体帘布层宽度方向错开量(mm):250mm

[0670] 可以认为本发明的实施例3-1~3-6相比比较例3-1,在未硫化粘附力指数、硫化粘合力指数、滚动阻力性、静态空气降低率的综合判定、进一步地一致性上优良。

[0671] (实施例3-7~3-30,比较例3-8~3-17)

[0672] 实施例3-7~3-30、比较例3-8~3-17是内衬层使用聚合物薄片(第1层)和第2层的复合体的例子。表8~表10的“第1层”的行中、记做“实施例3-1”的例子是指以实施例3-1使用的内衬层作为第一层,记做“比较例3-1”的例子是指以“比较例3-1”使用的内衬层作为第1层。其他的实施例、比较例也同样。

[0673] 本发明的实施例中的任意一例均在未硫化粘附力指数、硫化粘合力指数、滚动阻力性、静态空气降低率的综合判定、进一步地一致性上表现优良。

[0674] [表8]

[0675]

实 施 例												
	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14	3-15	3-16	3-17	3-18
每层	实施例 3-1	实施例 3-1	实施例 3-1	实施例 3-2	实施例 3-2	实施例 3-2	实施例 3-3	实施例 3-4	实施例 3-5	实施例 3-6	实施例 3-1	实施例 3-1
构造	实施例 2	实施例 2	实施例 2	实施例 2	实施例 2	实施例 2	实施例 2	实施例 2	实施例 2	实施例 2	实施例 7	实施例 10
第1层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25			0.25			
第2层的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05			0.05			
内衬层尺寸 长度 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300			1300			
衬布层尺寸 长度 [mm]	1250	800	800	1250	800	800			800			
内衬层/衬布层												
宽度方向错开量 [mm]	80	500	250	50	500	250			250			
门尼粘度(MI,1+4,130℃)	28	28	28	29	28	29	34	38	44	45	39	37
第 1 层与第 2 层的未硫化粘附力指数	75	74	75	78	80	83	80	85	83	93	78	88
第 1 层与第 2 层的硫化粘附力指数	85	86	84	81	82	95	88	101	95	105	100	110
轻量化效果指数	141	143	140	140	139	140	125	125	110	110	140	140
滚动阻力指数	105	103	104	104	103	106	105	105	103	102	104	105
静态气压降低率 (%/月)	2.1	2.1	2.2	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5	2	1.9
综合评价	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
一致性	118	120	125	120	123	125	128	125	127	128	125	127

[0676] [表9]

[0679]

		比较例										
		3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14	3-15	3-16	3-17	
构造	第1层	比较例 3-1	比较例 3-2	比较例 3-3	比较例 3-4	比较例 3-5	比较例 3-6	比较例 3-7	比较例 3-1	比较例 3-1	比较例 3-1	
	第2层	制造例 2	制造例 2	制造例 2	制造例 2	制造例 2	制造例 2	制造例 7	制造例 2	制造例 2	制造例 2	
评价	第1层的厚度 [mm]	0.25										
	第2层的厚度 [mm]	0.05										
	内衬层尺寸 长度 [mm]	1300										
	第布层尺寸 长度 [mm]	1250										
	内衬层胎体帘布层											
	宽度方向错开量 [mm]	50										
	门尼粘度(ML ₁₊₄ ,130℃)	50	10	15	25	26	48	49	50	50	50	
	第1层与第2层的未硫化粘接力指数	100	20	20	45	45	95	105	100	111	112	
	第1层与第2层的硫化粘接力指数	100	20	20	45	50	99	109	100	98	100	
	轻量化效果指数	100	111	112	112	114	116	117	100	100	100	
评价	滚动阻力指数	100	99	98	98	99	99	99	96	96	96	
	静态气阻降低率 (%/月)	4	2.5	2	3	3	3.9	3.9	4.5	4.5	4.5	
	综合评价	C	C	C	C	C	B	B	C	C	C	
	一致性	90	90	91	89	85	84	90	80	85	85	

[0680] 表6～表10中内衬层(聚合物薄片)及充气轮胎的评价方法如下所述。

[0681] (a)第1层的门尼粘度

[0682] 基于JIS k-6300“未硫化橡胶的试验方法”，使用株式会社岛津制作所制造的门尼粘度试验机“门尼粘度计SMV-202”，经过1分钟预热达到130℃的温度条件，转动小转子，经过4分钟后测定聚合物组合物的门尼粘度(ML₁₊₄, 130℃)。门尼粘度越小表示加工性越优异。

[0683] (b1)与胎体层的未硫化粘附力指数

[0684] 准备胎体层(配方：丁苯橡胶100质量份、炭黑50质量份、硫2质量份，厚度：2.0mm)的薄片。将所述聚合物薄片与胎体层的薄片贴合，100gf保持30秒后，测定剥离所需的力作为硫化前的粘附力。通过下述计算式，第1层以比较例3-1作为标准(100)，将各实施例、比较例的硫化前的粘附力表示为指数。硫化前的粘附力指数越大，表示硫化前的粘附力越强，越

理想。

[0685] (硫化前的粘附力指数)=(各实施例、比较例的硫化前的粘附力)÷(比较例3-1的硫化前的粘附力)×100。

[0686] 第2层的粘附力充分时表示为“A”,不充分时表示为“B”。

[0687] (b2)第1层与第2层的未硫化粘附力指数

[0688] 将第1层与第2层的聚合物薄片贴合,100gf保持30秒后,测定剥离所需的力作为硫化前的粘附力。基于下述计算式,将比较例3-8作为基准(100),将各实施例、比较例的硫化前的粘附力表示为指数。硫化前的粘附力指数越大,表示硫化前的粘附力越强,越理想。

[0689] (硫化前的粘附力指数)=(各实施例、比较例的硫化前的粘附力)÷(比较例3-8的硫化前的粘附力)×100。

[0690] (c1)与胎体层的硫化粘合力

[0691] 贴合所述聚合物薄片和胎体层的薄片,170℃加热20分钟,制作测定硫化粘合力用的样品。通过拉伸剥离试验测定剥离力作为硫化粘合力。通过下述计算式,第1层以比较例3-1作为标准(100),将各实施例、比较例的硫化粘合力表示为指数。硫化粘合力的指数越大,表示硫化粘合力越强,越理想。

[0692] (硫化粘合力指数)=(各实施例、各比较例的硫化粘合力)÷(比较例3-1的硫化粘合力)×100

[0693] 第2层的粘合力充分时表示为“A”,不充分时表示为“B”。

[0694] (c2)第1层与第2层的硫化粘合力

[0695] 贴合第1层和第2层的聚合物薄片,170℃加热20分钟,制作测定硫化粘合力用的样品。通过拉伸剥离试验测定剥离力作为硫化粘合力。基于下述计算式,将比较例3-8作为基准(100),将各实施例、比较例的硫化粘合力表示为指数。硫化粘合力的指数越大,表示硫化粘合力越强,越理想。(硫化粘合力指数)=(各实施例、比较例的硫化粘合力)÷(比较例3-8的硫化粘合力)×100

[0696] 此外,充气轮胎的评价基于以下的方法实施。

[0697] (d)轻量化效果指数

[0698] 通过下述计算式,作为实施例3-1~3-6、比较例3-1~3-7,以比较例3-1作为标准(100),作为实施例3-7~3-30、比较例3-8~3-17,以比较例3-8作为标准(100),将各实施例、比较例的充气轮胎的重量显示为指数。轻量化效果指数越大,表示轮胎重量越轻,越理想。

[0699] (轻量化效果指数)=(比较例3-1或比较例3-8的轮胎重量)÷(各实施例,比较例的轮胎重量)×100

[0700] (e)滚动阻力指数

[0701] 使用株式会社神户制钢所制造的滚动阻力试验机,将制造的195/65R15尺寸的充气轮胎安装于JIS规格的轮辋15×6JJ上,在负荷3.4kN、气压230kPa、速度80km/小时的条件下,室温(38℃)下行驶,测定滚动阻力。通过下述计算式,实施例3-1~3-6、比较例3-1~3-7以比较例3-1作为标准(100),实施例3-7~3-30、比较例3-8~3-17以比较例3-8作为标准(100),将各实施例、比较例的滚动阻力显示为指数。滚动阻力指数越大,表示滚动阻力越小,越理想。

[0702] (滚动阻力指数) = (比较例3-1或比较例3-8的滚动阻力) ÷ (各实施例、比较例的滚动阻力) × 100

[0703] (f)静态气压降低率

[0704] 将制造的尺寸为195/65R15的轮胎组装于JIS规格的轮辋15×6JJ,封入300KPa初期气压,室温下放置90日,算出气压的降低率(%/月)。

[0705] (g)一致性

[0706] 按照JASO-C607:2000的“汽车轮胎一致性试验方法”,使用轮胎一致性试验机测定径向力震动(RFV)。以比较例3-1作为100,将相对值显示为指数。指数越大一致性越优良。测定条件为轮辋8.0×17、轮胎转动速度60rpm、气压200kPa、垂直负荷4000kN。

[0707] (综合判定)

[0708] 综合判定的判定标准如表11所示。

[0709] [表11]

[0710]

综合判定	判定基准	(a)第1层的门尼粘度	(b1)与胎体层的未硫化粘合指数 (b2)第1层与第2层的未硫化粘合指数	(c1)与胎体层的硫化粘合指数 (c2)第1层与第2层的硫化粘合指数	(d)经硫化效果指数	(e)滚动阻力指数	(f)静态气压降低率(%/月)
A	(a)-(f)均满足右侧的条件。	45 以下	60 以上	80 以上	110 以上	100 以上	2.5 以下
B	(a)-(f)中的任一项目满足右侧的条件。符合多个判定时，采用评价较低的判定。	46~50	40~59	60~79	100~109	90~99	2.6~3.9
C	(a)-(f)中的任一项目满足右侧的条件。符合多个判定时，采用评价较低的判定。	51 以上	39 以下	59 以下	99 以下	89 以下	4.0 以上

[0711] 实施例4

[0712] 以下,基于实施例对本发明的充气轮胎的制造方法进行说明。

[0713] <复合体>

[0714] 本发明的由第1层以及第2层形成的复合体的制造中所使用的热塑性弹性体(SIB、SIBS以及SIS)进行如下所述的制备。

[0715] [SIB]

[0716] 向带搅拌机的2L反应容器中,加入甲基环己烷(经分子筛干燥)589mL、正丁基氯(经分子筛干燥)613mL、枯基氯(Cumyl chloride)0.550g。将反应容器冷却至-70℃后,添加α-皮考啉(2-甲基吡啶)0.35mL、异丁烯179mL。进而加入四氯化钛9.4mL开始聚合,在-70℃

下搅拌溶液的同时反应2.0小时。接着,向反应容器中添加苯乙烯59mL,再继续反应60分钟后,添加大量的甲醇终止反应。从反应溶液中除去溶剂等后,将聚合物溶解于甲苯,水洗2次。将该甲苯溶液加入甲醇混合物中,使聚合物沉淀,将得到的聚合物在60℃下干燥24小时,得到苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(苯乙烯成分含量:15质量%、重均分子量:70,000)。

[0717] [SIBS]

[0718] 使用钟渊(カネカ)株式会社制造的“SIBSTAR(シブスター)102(肖氏A硬度25,苯乙烯成分含量15质量%,重均分子量:100,000)。

[0719] [SIS]

[0720] 使用科腾聚合物(クレイトンポリマー)株式会社制造的D1161JP(苯乙烯成分含量15质量%,重均分子量:150,000)。

[0721] <内衬层的制造方法>

[0722] 将所述SIBS、SIS及SIB等的苯乙烯系热塑性弹性体投入双轴挤出机(螺杆直径:φ50mm,L/D:30,机筒温度:220℃)中进行颗粒化。然后在T型挤出机(螺杆直径:φ80mm,L/D:50,模唇宽度:500mm,机筒温度:220℃,膜厚度:0.3mm)中,混合各种配合剂制作内衬层。

[0723] <未硫化橡胶薄片>

[0724] 本发明中,未硫化橡胶薄片使用胎体帘布层,其贴胶的配方如下所述。

[0725] <贴胶的配方A>

天然橡胶(注1)	100 质量份
----------	---------

[0726] 炭黑(注2)	50 质量份
---------------	--------

氧化锌(注3)	3 质量份
---------	-------

防老剂(注4)	0.2 质量份
---------	---------

硫(注5)	1 质量份
-------	-------

[0727] 硫化促进剂(注6)	1 质量份
------------------	-------

硫化助剂(注7)	1 质量份
----------	-------

[0728] (注1)TSR20

[0729] (注2)东海碳株式会社制造的“Seast V”(N660,N₂SA:27m²/g)

[0730] (注3)氧化锌(ZnO):三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”

[0731] (注4)大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”

[0732] (注5)鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”

[0733] (注6)大内新兴化学株式会社制造的“Nocceler DM”

[0734] (注7)硬脂酸:花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナックS30)”

[0735] <充气轮胎的制造>

[0736] 基于上述的组装工序、裁剪工序、接合工序实施本发明的充气轮胎的制造。按照表12~表17所示的规格,制造比较例、实施例的充气轮胎。另外硫化是在170℃下加压成型20分钟,不从硫化模具中取出在100℃进行3分钟冷却后,取出硫化轮胎,制造具有如图8所示的基本构造的195/65R15尺寸的轮胎。内衬层的混合及轮胎的成形方法与轮胎的评价结果同时显示于表12~表17。

[0737] 实施例任意一例均基于图5,通过使内衬层为1300mm,改变胎体帘布层的尺寸,将错开距离(量)L分别改变为各自50mm、500mm、250mm。此外,胎体帘布层的宽度(W1)为800mm,内衬层的宽度(W2)为1300mm。

[0738] [表12]

[0739]

	比较例 4-1	比较例 4-2	比较例 4-3	比较例 4-4	比较例 4-5	比较例 4-6	比较例 4-7	比较例 4-8	比较例 4-9	比较例 4-10
第1层										
SIBS(质量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
增粘剂A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氯化蜡	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SIBS层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.03	0.7	0.25	0.25
第2a层SIBS	100	100	-	100	100	100	100	100	100	100
第2b层SIB	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
SIBS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氯化蜡	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第2a层SIBS的厚度 [mm]	0.05	0.05	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-
第2b层SIB的厚度 [mm]	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	0.05
内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1260	700	1300	1300	1300	1300	1300	1260
胎体帘布层尺寸 [mm]	1250	1260	700	600	1250	1250	1250	1250	1260	700
内衬层胎体帘布层错开量 [mm]	50	0	40	600	50	50	50	50	0	40
硫化配合 (指数)	100	99	95	94	91	106	92	95	98	95
超弹性 (指数)	100	95	94	92	90	75	91	93	93	94
滚动阻力变化率 (指数)	100	99	97	98	89	70	99	99	96	97
静态气阻降低率 (%/月)	2.9	2.8	2.8	2.8	2.9	3.3	2.9	2.8	2.9	2.8
—氧性 (指数)	100	89	88	87	84	78	98	93	94	93
轮胎试验										

[0740] [表13]

[0741]

	比较例 4-11	比较例 4-12	比较例 4-13	比较例 4-14	比较例 4-15	比较例 4-16	比较例 4-17	比较例 4-18	比较例 4-19	比较例 4-20
第1层										
SBS (质量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
增粘剂 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氯化蜡	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SBS 层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第2a层SIS	100	100	100	100	100	100	100	90	90	90
第2b层SIB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SBS	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10
增粘剂 A	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 B	-	1	1	1	-	-	-	-	-	-
增粘剂 C	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氯化蜡	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第2a层SIS的厚度 [mm]	0.05	0.05	-	0.05	0.05	-	0.05	0.05	-	0.05
第2b层SIB的厚度 [mm]	-	-	0.05	-	-	0.05	-	-	0.05	-
内衬层尺寸 [mm]	700	1300	1260	700	1300	1260	700	1300	1260	700
胎体帘布层尺寸 [mm]	600	1260	700	600	1260	700	600	1260	700	600
内衬层帘布层宽度与侧部开缝 [mm]	600	0	40	600	0	40	600	0	40	600
硫化结合 (指数)	95	95	95	95	95	96	96	98	99	97
机械强度 (指数)	94	92	95	94	94	95	95	94	95	95
疲劳阻力变化率 (指数)	95	95	97	95	95	97	95	95	97	95
静态气阻降低率 (%/月)	2.7	2.9	2.8	2.7	2.9	2.8	2.9	2.9	2.8	2.9
耐久性 (指数)	93	94	93	94	94	93	94	94	93	94
轮胎试验										

[0742]

[表14]

[0743]

	实施例 4-1	实施例 4-2	实施例 4-3	实施例 4-4	实施例 4-5	实施例 4-6	实施例 4-7	实施例 4-8
SBS (质量%)	100	100	100	100	100	100	100	100
增粘剂 A	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 B	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 C	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3
氯化锌	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SBS 层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第 2a 层 SIS	90	-	20	-	-	-	-	-
第 2b 层 SIB	-	90	-	20	-	-	-	-
SIBS	10	10	80	80	-	-	-	-
增粘剂 A	-	-	-	-	1	1	1	-
增粘剂 B	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 C	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3
氯化锌	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第 2a 层 SIS 的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-	0.05	0.05
第 2b 层 SIB 的厚度 [mm]	-	-	-	-	-	0.05	-	-
内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
橡胶带布层尺寸 [mm]	1250	1250	1250	1250	1250	800	800	1250
内衬层橡胶带布层宽度方向缝开量 [mm]	50	50	50	50	50	500	250	50
硫化配合 (指数)	172	172	252	252	252	251	240	254
屈挠疲劳扩展率 (指数)	130	130	150	150	151	150	149	149
滚动阻力变化率 (指数)	105	105	106	106	107	106	105	108
静态气压降低率 (%/月)	1.7	1.7	1.5	1.5	1.9	1.8	1.9	1.9
耐久性 (指数)	105	104	104	104	110	108	109	109

[0744] [表15]

[0745]

	实施例 4-9	实施例 4-10	实施例 4-11	实施例 4-12	实施例 4-13	实施例 4-14	实施例 4-15	实施例 4-16	实施例 4-17
第 1 层									
SBS (质量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
增粘剂 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氯化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SBS 层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第 2a 层 SIS	100	100	100	100	100	-	100	-	90
第 2b 层 SIB	-	-	-	-	-	100	-	100	-
SIBS	-	-	-	-	-	-	-	-	10
增粘剂 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氯化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第 2a 层 SIS 的厚度 [mm]	-	0.05	0.05	-	-	0.05	0.05	0.05	0.05
第 2b 层 SIB 的厚度 [mm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
胎体布层尺寸 [mm]	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
内衬层胎体布层厚度 [mm]	50	50	50	50	50	50	50	50	50
硫化配合 (指数)	211	233	230	221	219	153	254	255	210
拉伸强度 (指数)	149	148	140	140	140	140	170	170	160
滚动阻力变化率 (指数)	108	106	103	103	103	103	101	101	105
静态气压降低率 (%/月)	2	2.1	1.9	1.5	2	1.9	2	2	1.7
一致性 (指数)	109	109	109	109	109	104	110	109	104
轮胎试验									

[0746]

[表16]

[0747]

	实施例 4-18	实施例 4-19	实施例 4-20	实施例 4-21	实施例 4-22	实施例 4-23	实施例 4-24	实施例 4-25	实施例 4-26	实施例 4-27
第 1 层										
SBS (质量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
增粘剂 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SBS 层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第 2a 层 SIS	-	-	-	90	20	90	20	100	100	100
第 2b 层 SIB	90	20	20	-	-	-	-	-	-	-
SIBS	10	80	80	10	80	10	80	1	100	-
增粘剂 A	1	1	1	100	100	-	-	-	-	-
增粘剂 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第 2a 层 SIS 的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
第 2b 层 SIB 的厚度 [mm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
胎体帘布层尺寸 [mm]	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
内衬层/胎体帘布层厚度方向褶皱开缝 [mm]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
硫化配合 (指数)	209	289	288	310	391	274	322	216	311	200
胎体帘布层厚度 (指数)	160	180	180	190	200	170	170	160	110	160
滚动阻力变化率 (指数)	105	106	105	106	105	106	110	106	108	107
静态气压降低率 (%/月)	1.7	1.5	1.5	1.7	1.5	1.7	1.5	1.8	1.9	1.9
一致性 (指数)	105	110	109	110	109	104	104	108	109	108
轮胎试验										

[0748] [表17]

[0749]

	实施例 4-28	实施例 4-29	实施例 4-30	实施例 4-31	实施例 4-32	实施例 4-33	实施例 4-34	实施例 4-35	实施例 4-36
第1层									
SBS (质量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
增粘剂 A	1	1	1	1	100	-	-	-	-
增粘剂 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SBS 层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第2a层SIS	100	100	100	90	90	90	90	90	90
第2b层SIB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SBS	-	-	-	10	10	10	10	10	10
增粘剂 A	100	-	-	1	1	1	1	1	1
增粘剂 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂 C	-	1	100	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第2a层SIS的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
第2b层SIB的厚度 [mm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
胎体帘布尺寸 [mm]	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
内衬层胎体帘布厚度方向剖开量 [mm]	50	50	50	50	50	50	50	50	50
硫化粘合 (指数)	300	200	300	250	350	330	230	230	300
屈挠断裂扩展性 (指数)	116	165	116	200	150	140	190	190	140
滚动阻力变化率 (指数)	109	108	110	110	101	101	108	108	101
静态气压降低率 (%/月)	1.9	2.1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.9
—热性 (指数)	109	104	108	107	108	110	106	107	108

[0750] (注1)增粘剂A:C9石油树脂,ARKON P140(荒川化学工业株式会社制造,软化点140℃,重均分子量Mw:900)。

[0751] (注2)增粘剂B:萘烯树脂,YS Resin PX1250(安原化学株式会社制造,软化点125℃,重均分子量Mw:700)。

[0752] (注3)增粘剂C:氢化松香酯,Super Ester A125(荒川化学工业株式会社制造,软化点125℃,重均分子量Mw:700)

[0753] (注4)硬脂酸:花王株式会社制造的“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナック S30)”。

[0754] (注5)氧化锌(ZnO):三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”。

[0755] (注6)防老剂:大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”。

[0756] (注7)硫化促进剂:大内新兴化学株式会社制造的“Nocceler DM”。

[0757] (注8)硫:鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”。

[0758] <比较例4-1~4-20>

[0759] 比较例4-1~4-4、比较例4-7、4-8是第1层、第2层中的任何一层均没有混合增粘剂的例子,比较例4-5、4-6是第1层混合增粘剂的例子,比较例4-9~4-20是第2层混合增粘剂的例子。比较例4-18~4-20是第1层中混合增粘剂、第2层中混合增粘剂和SIBS的例子。

[0760] <实施例4-1~4-36>

[0761] 实施例4-1~4-22是第1层不混合增粘剂,第2层混合SIBS或者增粘剂的例子。实施例4-23~4-36是第1层及第2层混合SIBS或增粘剂的例子。

[0762] 因为实施例4-1~4-36在第1层或者第2层中混合规定量SIBS或者增粘剂,其相比比较例4-1在硫化粘合力、屈挠裂纹扩展性、滚动阻力变化率、静态空气降低率及一致性上综合性优良。

[0763] 对于如上所述制造的充气轮胎,进行以下的性能评价。

[0764] <硫化粘合力>

[0765] 贴合第1层与胎体帘布层或者第1层与第2层的未硫化橡胶薄片及胎体帘布层,170℃硫化20分钟,制作测定硫化粘合力用的样品。用拉伸试验机测定剥离力,作为硫化粘合力。基于下述计算式,将比较例4-1作为基准,将各实施例、比较例的硫化粘合力用指数表示。另外硫化粘合力的指数越大,表示硫化粘合力越高。

[0766] 硫化粘合力指数=(各实施例、各比较例的硫化粘合力)/(比较例4-1的硫化粘合力)×100

[0767] <屈挠裂纹扩展>

[0768] 屈挠裂纹扩展试验是通过内衬层是否有破裂或剥离来评价的。将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,轮胎内压设定为比通常情况低的内压150kPa,在负荷600kg,速度100km/h,行驶距离20,000km的条件下观察轮胎的内部,测定裂纹、剥离的数量。以比较例4-1作为标准,算出各实施例、比较例的相对数值,将裂纹扩展性表示为指数。指数值越大,表示屈挠裂纹扩展越小。

[0769] 屈挠裂纹扩展指数=(比较例4-1的裂纹数)/(各实施例、各比较例的裂纹数)×100

[0770] <滚动阻力>

[0771] 使用株式会社神户制钢所制造的滚动阻力试验机,将试制轮胎安装于JIS规格的轮辋15×6JJ上,在负荷3.4kN、气压230kPa、速度80km/小时的条件下,室温(30℃)下行驶,测定滚动阻力。并且通过下述计算式,以比较例4-1作为基准值100,将各实施例、比较例的滚动阻力变化率(%)用指数表示。并且,滚动阻力变化率越大,表示滚动阻力越小。

[0772] 滚动阻力变化率指数=(比较例4-1的滚动阻力)/(各实施例、各比较例的滚动阻力)×100

[0773] <静态气压降低率>

[0774] 将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,封入初期气压300kPa,在室温下放置

90天,计算一个月的气压下降率。数值越小,气压越难以下降。

[0775] <一致性>

[0776] 使用轮胎一致性试验机,依据JASO-C607:2000的“汽车轮胎一致性试验方法”,测定径向力震动(RFV),以比较例4-1作为相对值100评价为指数。数值越大,表示一致性越好。测定条件为轮辋 8.0×17 、轮胎转动速度60rpm、气压200kPa、垂直负荷4000kN。

[0777] 实施例5

[0778] 基于实施例,对本发明的充气轮胎的制造方法进行以下说明。

[0779] <弹性体成分的制备>

[0780] 本发明的第1层及第2层中使用弹性体以如下的方法制备。

[0781] (1)异丁烯系改性共聚物

[0782] (1-1)成分A-1:(苯乙烯/ β -蒎烯)-异丁烯-(苯乙烯/ β -蒎烯)嵌段共聚物(β -蒎烯含量:9.7质量%,数均分子量(M_n):103,000)。

[0783] 所述成分A-1的制造方法如下所述。

[0784] 2L的可分离式烧瓶的容器内经氮气置换后,使用注射器加入经分子筛干燥的正己烷31.0mL及同样干燥的氯丁烷294.6mL,在 -70°C 的干冰和甲醇的混合浴中冷却聚合容器后,在加入有异丁烯单体88.9mL(941.6mmol)的带三通旋塞的耐压玻璃制造的液化收集管上连接特氟隆(注册商标)制造的送液管,通过氮气压将异丁烯单体送入聚合容器内。加入对二枯基氯化物0.148g(0.6mmol)及 α -皮考啉0.07g(0.8mmol)。进一步加入四氯化钛0.87mL(7.9mmol)开始聚合。聚合开始后1.5小时,在同样的温度进行搅拌之后,从聚合溶液中取出1mL聚合溶液作为样品。接着,将预先冷却到 -70°C 的苯乙烯单体10.4g(99.4mmol)和 β -蒎烯6.8g(49.7mmol)均匀搅拌后添加到聚合容器中。添加苯乙烯和 β -蒎烯45分钟后,添加约40mL甲醇结束反应。将溶剂等从反应溶液中蒸发,将残留物溶解在甲苯中并且用水洗涤两次。并且将甲苯溶液添加到大量的甲醇中以使聚合物沉淀,在 60°C 下真空干燥得到的生成物24小时。采用GPC法测定得到的嵌段共聚物的分子量。其数均分子量(M_n)为103,000, M_w/M_n 为1.21。

[0785] (1-2)成分A-2:(苯乙烯/ β -蒎烯)-异丁烯-(苯乙烯/ β -蒎烯)嵌段共聚物(β -蒎烯含量:5.3质量%,数均分子量(M_n):10,7000)。

[0786] 成分A-2的制造方法如下所述。

[0787] 2L的可分离式烧瓶的容器内经氮气置换后,使用注射器加入经分子筛干燥的正己烷31.0mL及同样干燥的氯丁烷294.6mL,在 -70°C 的干冰和甲醇的混合浴中冷却聚合容器后,在加入有异丁烯单体88.9mL(941.6mmol)的带三通旋塞的耐压玻璃制造的液化收集管上连接特氟隆(注册商标)制造的送液管,通过氮气压将异丁烯单体送入聚合容器内。加入对二枯基氯化物0.148g(0.6mmol)及 α -皮考啉0.07g(0.8mmol)。

[0788] 接着,加入四氯化钛0.87mL(7.9mmol)开始聚合。聚合开始后1.5小时,在同样的温度进行搅拌之后,从聚合溶液中取出1mL聚合溶液作为样品。接着,将冷却到 -70°C 的苯乙烯单体10.4g(99.4mmol)和 β -蒎烯3.6g(26.3mmol)均匀搅拌后添加到聚合容器中。添加苯乙烯和 β -蒎烯45分钟后,添加约40mL甲醇结束反应。将溶剂等从反应溶液中蒸发,将残留物溶解在甲苯中并且用水洗涤两次。并且将甲苯溶液添加到大量的甲醇中以使聚合物沉淀,在 60°C 下真空干燥得到的生成物24小时。采用GPC法测定得到的嵌段共聚物的分子量。嵌段共

聚物的数均分子量(M_n)为107,000, M_w/M_n 为1.23。

[0789] (1-3)成分A-3:苯乙烯-(异丁烯/ β -蒎烯)-苯乙烯嵌段共聚物(β -蒎烯含量5.3质量%,数均分子量10,9000)。

[0790] 成分A-3的制造方法如下所述。

[0791] 2L的可分离式烧瓶的聚合容器内经氮气置换后,使用注射器加入经分子筛干燥的正己烷31.0mL及经分子筛干燥的氯丁烷294.6mL,在 -70°C 的干冰和甲醇的混合浴中冷却聚合容器后,添加 β -蒎烯3.6g(26.3mmol)。

[0792] 在加入有异丁烯单体88.9mL(941.6mmol)的带三通旋塞的耐压玻璃制造的液化收集管上连接特氟隆(注册商标)制造的送液管,通过氮气压将异丁烯单体送入聚合容器内。接着加入对二枯基氯化物0.148g(0.6mmol)及 α -皮考啉0.07g(0.8mmol)。进一步加入四氯化钛0.87mL(7.9mmol)开始聚合。聚合45分钟后,接着冷却到 -70°C 的苯乙烯单体10.4g(99.4mmol)添加到聚合容器中。添加苯乙烯45分钟后,添加约40mL甲醇结束反应。将溶剂等从反应溶液中蒸发,将残留物溶解在甲苯中并且用水洗涤两次。并且将甲苯溶液添加到大量的甲醇中以使聚合物沉淀,在 60°C 下真空干燥得到的聚合物24小时。采用GPC法测定得到的嵌段共聚物的分子量。其数均分子量(M_n)为109,000, M_w/M_n 为1.21。

[0793] (2)SIB(苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物)

[0794] 向带搅拌机的2L反应容器中,加入甲基环己烷(经分子筛干燥)589mL、正丁基氯(经分子筛干燥)613mL、枯基氯0.550g。将反应容器冷却至 -70°C 后,添加 α -皮考啉(2-甲基吡啶)0.35mL、异丁烯179mL。进而加入四氯化钛9.4mL开始聚合,在 -70°C 下搅拌溶液的同时反应2.0小时。接着,向反应容器中添加苯乙烯59mL,再继续反应60分钟后,添加大量的甲醇终止反应。从反应溶液中除去溶剂等后,将聚合物溶解于甲苯,水洗2次。将该甲苯溶液加入甲醇混合物中,使聚合物沉淀,将得到的聚合物在 60°C 下干燥24小时,得到苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(苯乙烯成分含量:15质量%、重均分子量:70,000)。

[0795] (3)SIBS(苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物)

[0796] 使用钟渊(カネカ)株式会社制造的“SIBSTAR(シブスター)102T(肖氏A硬度25,苯乙烯成分含量25质量%,重均分子量:100,000)。

[0797] (4)SIS(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物)

[0798] 使用科腾聚合物(クレイトンポリマー)株式会社制造的D1161JP(苯乙烯成分含量15质量%,重均分子量:150,000)。

[0799] (5)IIR使用艾克森美孚株式会社制造的“埃克森氯化丁基胶1066(Exxon Chlorobutyl1066)”。

[0800] <第1层、第2层的弹性体组合物的制备>

[0801] 所述弹性体成分中可混合如表18、表19所示的添加剂,调整第1层及第2层的弹性体组合物。

[0802] [表18]

[0803]

第 1 层配方	配方												比例配方			
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-14	S-15	S-1
成分 A-1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-
成分 A-2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
成分 A-3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
SBS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	50	50	100
BR	-	-	-	-	-	-	70	30	70	-	-	-	70	-	-	-
CB	-	-	-	-	-	-	60	60	60	-	-	-	60	-	-	-
ZnO	-	-	-	4.0	-	-	4.0	4.0	4.0	-	-	-	4.0	-	-	4.0
硬脂酸	-	-	-	2.0	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	-	-	2.0
防老剂	-	-	-	0.2	-	-	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.2	-	-	0.2
硫化促进剂	-	-	-	2.0	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	-	-	2.0
碳	-	-	-	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	-	-	1.0
增粘剂	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	10	-	-	-	10	-
聚异丁烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	10

[0804] [表19]

[0805]

第2层配方	配方										比较例				
	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20	S-21	S-22	S-23	S-24	S-25	S-26	S-27	S-28	S-29	10
SIS	50	50	50	50	50	50	50	50	25	100	50	50	100	100	
SIB	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	50	50	50	
SIBS	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
成分 A-1	50	50	50	50	50	50	50	50	25	50	50	50	50	50	
成分 A-2	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
成分 A-3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
IIR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
CB	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
ZnO	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
硬脂酸	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
防老剂	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
硫化促进剂	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
硫	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
粘附剂	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
聚异丁烯	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	

[0806] (注1) IIR: 艾克森美孚株式会社制造的“埃克森氯化丁基胶1066(Exxon Chlorobutyl1066)”。

[0807] (注2) 炭黑(CB): 东海碳株式会社制造的“SeastV”(N660, N₂SA: 27m²/g)。

[0808] (注3) 氧化锌(ZnO): 三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”。

[0809] (注4) 硬脂酸: 花王株式会社制造的“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナック S30)”。

[0810] (注5) 防老剂: 大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC6C”。

[0811] (注6) 硫化促进剂: 大内新兴化学株式会社制造的“NoccelerDM”。

[0812] (注7) 硫: 鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”。

[0813] (注8) 粘附防止剂: C9石油树脂, ARKONP140(荒川化学工业株式会社制造, 软化点 140℃, 重均分子量Mw: 900)。

[0814] (注9) 聚异丁烯: 新日本石油株式会社制造, “TETRAX 3T”(粘均分子量30,000、重均分子量, 49,000)。

[0815] <内衬层的制造方法>

[0816] 基于表18、表19的配方,向所述异丁烯系改性共聚物、SIBS、SIS及SIB等的热塑性弹性体中投入添加剂,在本伯里密炼机、捏合机、双轴挤出机(螺杆直径:φ50mm,L/D:30,机筒温度:220℃)中进行混合,获得弹性体组合物。然后在T型挤出机(螺杆直径:φ80mm,L/D:50,模唇宽度:500mm,机筒温度:220℃)中制作内衬层。另外,内衬层的厚度为0.3mm(第1层:0.25mm,第2层:0.05mm)。

[0817] <未硫化橡胶薄片>

[0818] 本发明中,未硫化橡胶薄片使用胎体帘布层,其贴胶的配方如下所述。

[0819] <贴胶的配方A>

天然橡胶(注1) 100 质量份

炭黑(注2) 50 质量份

氧化锌(注3) 3 质量份

[0820] 防老剂(注4) 0.2 质量份

硫(注5) 1 质量份

硫化促进剂(注6) 1 质量份

硫化助剂(注7) 1 质量份

[0821] (注1)TSR20

[0822] (注2)东海碳株式会社制造的“Seast V”(N660,N₂SA:27m²/g)

[0823] (注3)氧化锌(ZnO):三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”

[0824] (注4)大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”

[0825] (注5)鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”

[0826] (注6)大内新兴化学株式会社制造的“Nocceler DM”

[0827] (注7)硬脂酸:花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナック S30)”

[0828] <充气轮胎的制造>

[0829] 基于图5及图6所示的组装工序、裁剪工序、接合工序实施本发明的充气轮胎的制造。具体制造如表20~23所示的比较例、实施例的充气轮胎。另外硫化是在170℃下20分钟加压成型,不从硫化模具中取出在100℃进行3分钟冷却后,取出硫化轮胎,制造具有如图8所示的基本构造的195/65R15尺寸的轮胎。内衬层的配方及轮胎的成形方法与轮胎的评价结果同时显示于表20~表23。实施例任意一例均基于图5,通过使内衬层为1300mm,改变胎体帘布层的尺寸,将错开距离(量)L分别改变为各自50mm、500mm、250mm。此外内衬层的宽度W2为1300mm,胎体帘布层的宽度W1为800mm。

[0830] [表20]

[0831]

	实施例5-1	实施例5-2	实施例5-3
第1层	配方1	配方1	配方1
第2层	配方16	配方16	配方16
第1层的厚度[mm]	0.25	0.25	0.25
第2a层:SIS的厚度[mm]	0.05	—	0.05

第2b层:SIB的厚度[mm]	-	0.05	-
内衬层尺寸[mm]	1300	1300	1300
胎体帘布层尺寸[mm]	1250	800	800
内衬层/胎体帘布层宽度方向错开量[mm]	50	500	250
硫化粘合力	110	109	110
屈挠裂纹扩展	110	107	106
滚动阻力变化率	109	108	108
静态气压降低率(%/月)	2.0	2.2	2.2
一致性	109	105	105

[0832] [表21]

[0833]

	实施例 S-4	实施例 S-5	实施例 S-6	实施例 S-7	实施例 S-8	实施例 S-9	实施例 S-10	实施例 S-11	实施例 S-12	实施例 S-13	实施例 S-14	实施例 S-15	实施例 S-16	实施例 S-17	实施例 S-18
第1层	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6	配方7	配方8	配方9	配方10	配方11	配方12	配方13	配方14	配方15	配方16
第2层	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16
第1层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第2a层: SIB 的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
第2b层: SIB 的厚度 [mm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
胎体帘布层尺寸 [mm]	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
内衬层/胎体帘布层宽度方向 错开量 [mm]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
硫化粘合力	114	109	116	114	119	107	109	107	113	109	107	107	107	107	107
屈挠裂纹扩展	102	103	107	107	107	103	103	103	104	103	103	103	103	103	103
滚动阻力变化率	104	104	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103
静态气压降低率 (%/月)	2.2	2.2	2	2	2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
一致性	105	105	104	103	104	104	103	104	104	104	103	104	103	105	104

[0834] [表22]

	实施例 5-19	实施例 5-20	实施例 5-21	实施例 5-22	实施例 5-23	实施例 5-24	实施例 5-25	实施例 5-26	实施例 5-27	实施例 5-28	实施例 5-29	实施例 5-30	实施例 5-31	实施例 5-32
第1层	配方5	配方6	配方7	配方8	配方9	配方10	配方11	配方12	配方13	配方14	配方15	配方16	配方17	配方18
第2a层	配方14	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16	配方16
第2b层	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
第1层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第2a层的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
第2b层的厚度 [mm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
主体布层尺寸 [mm]	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	1250	1250	1250
内衬层主体布层宽度方向 缝开量 [mm]	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	50	50	50
硫化粘合力	117	115	117	117	115	117	117	117	117	122	120	119	127	132
层间裂纹扩展	107	107	107	107	108	106	107	108	108	112	110	111	110	111
层间阻力变化率	104	104	104	103	105	103	104	103	105	106	106	106	107	106
静态气密性能率 (%)	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
一氧化	104	104	105	105	104	104	105	105	105	105	104	105	105	106

[0836] [表23]

[0837]

	比较例 5-1	比较例 5-2	比较例 5-3	比较例 5-4	比较例 5-5	比较例 5-6	比较例 5-7	比较例 5-8	比较例 5-9	比较例 5-10	比较例 5-11	比较例 5-12	比较例 5-13	比较例 5-14
第1层	比较 配方1	比较 配方1		配方1		配方1	比较 配方1	比较 配方1	比较 配方1	比较 配方1	比较 配方1	比较 配方1	比较 配方1	配方1
第2a层	比较 配方5	比较 配方5		配方16		-	比较 配方5	比较 配方5	比较 配方5	比较 配方5	比较 配方8	比较 配方9	比较 配方10	配方24
第2b层	-	-	-	-	-	比较 配方6	比较 配方6	-	-	-	-	-	-	-
第1层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第2a层的SIS的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
第2b层的SIS的厚度 [mm]	-	-	-	-	-	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-	-
内衬层的尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
弹性体层的厚度 [mm]	1250	800	1300	1260	700	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
内衬层/弹性体层的厚度比	50	500	0	40	600	50	50	50	50	50	50	50	50	50
硫化合力	100	100	97	97	95	101	100	100	100	97	100	100	100	112
拉伸强度 [MPa]	100	98	96	95	91	102	101	99	101	101	99	98	100	102
滚动阻力变化率	100	97	95	93	93	101	99	101	100	100	100	100	99	101
静态气压降 [kPa]	3.8	3.2	3.8	3.8	3.9	2.6	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8	2.9	3.0	2.7
耐久性	100	98	97	95	95	95	96	96	96	96	96	96	96	96

[0838] <实施例5-1~5-3>

[0839] 表20中, 实施例5-1~5-3是第1层中作为弹性体成分仅使用异丁烯系改性共聚物(成分A-1)、第2层中使用SIS和异丁烯系改性共聚物(成分A-1)的例子。

[0840] <实施例5-4~5-18>

[0841] 表21中, 实施例子5-4~5-18是第1层中作为弹性体成分, 改变含有异丁烯系改性共聚物的配方内容(配方5-2~5-16), 第2层中使用SIS和异丁烯系改性共聚物(成分A-1)混合的配方(配方5-16)的例子。

[0842] <实施例5-19~5-32>

[0843] 表22中, 实施例5-19~5-29是第1层中作为弹性体成分, 改变含有异丁烯系改性共聚物的配方内容(配方5~配方15), 第2层中使用SIS和异丁烯系改性共聚物(成分A-1)混合

的配方(配方16)的例子。

[0844] 实施例5-30是第1层中使用异丁烯系改性共聚物形成的配方(成分A-1)(配方1),第2层中使用SIS和异丁烯系改性共聚物(成分A-1)混合的配方(配方22)的例子。

[0845] 实施例5-31是第1层中使用异丁烯系改性共聚物形成的配方(成分A-1)(配方1),第2层中使用SIB和异丁烯系改性共聚物(成分A-1)混合的配方(配方23)的例子。

[0846] 实施例5-32是第1层中使用异丁烯系改性共聚物形成的配方(成分A-1)(配方1),第2层中使用SIS和异丁烯系改性共聚物(成分A-1)以及IIR混合的配方(配方24)的例子。

[0847] 可以认为本发明的实施例在硫化粘合力、屈挠裂纹扩展、滚动阻力指数、静态气压降低率及一致性中,相比后述的比较例1综合地更加优良。

[0848] <比较例5-1~5-14>

[0849] 表23中,比较例5-1、5-2、5-6、5-7、5-10~5-13是第一层中使用SIBS(比较配方1)、第2层中使用SIS或者SIB的例子。

[0850] 比较例5-3~5-5是第1层中使用异丁烯系改性共聚物(成分A-1),第2层中使用SIS和异丁烯系改性共聚物(成分A-1)(配方16)的例子,错开距离(量)在本发明的范围之外。

[0851] 比较例5-14是第1层中使用异丁烯系改性共聚物(成分A-1)(配方1),第2层中使用SIS、异丁烯系改性共聚物(成分A-1)及IIR的混合物(配方24)的例子。

[0852] <性能试验>

[0853] 对于如上所述制造的充气轮胎,以如下的方法进行性能评价。

[0854] <硫化粘合力>

[0855] 将胎体帘布层贴合于第1层与第2层的复合层上,170℃硫化20分钟,制作测定硫化粘合力用的样品。用拉伸试验机测定剥离力,作为硫化粘合力。基于下述计算式,将比较例5-1作为基准,将各实施例、比较例的硫化粘合力用指数表示。另外硫化粘合力的指数越大,表示硫化粘合力越高。

[0856] 硫化粘合力指数 = (各实施例、各比较例的硫化粘合力) / (比较例5-1的硫化粘合力) × 100

[0857] <屈挠裂纹扩展>

[0858] 耐久行驶试验是通过内衬层是否有破裂或剥离来评价的。将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,轮胎内压设定为比通常情况低的内压150kPa,在负荷600kg,速度100km/h,行驶距离20,000km的条件下观察轮胎的内部,测定裂纹、剥离的数量。以比较例5-1作为标准,将各实施例、比较例的裂纹扩展性表示为指数。指数值越大,表示屈挠裂纹扩展越小。

[0859] 屈挠裂纹扩展指数 = (比较例5-1的裂纹数) / (各实施例、各比较例的裂纹数) × 100

[0860] <滚动阻力指数>

[0861] 使用株式会社神户制钢所制造的滚动阻力试验机,将试制轮胎安装于JIS规格的轮辋15×6JJ上,在负荷3.4kN、气压230kPa、速度80km/小时的条件下,室温(30℃)下行驶,测定滚动阻力。并且通过下述计算式,以比较例5-1作为基准值100,将各实施例、比较例的滚动阻力变化率(%)用指数表示。并且,滚动阻力变化率越大,表示滚动阻力越小。

[0862] 滚动阻力指数 = (比较例5-1的滚动阻力) / (各实施例、各比较例的滚动阻力) ×

100

[0863] <静态气压降低率试验>

[0864] 将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,封入初期气压300kPa,在室温下放置90天,计算气压下降率。数值越小,气压越不易下降,越理想。

[0865] <一致性>

[0866] 按照JASOC607:2000的“汽车轮胎的一致性试验方法”,使用轮胎一致性试验机测定RFV。以比较例5-1为100,将其评价为指数。指数越大一致性越优良。测定条件为轮辋8.0×17、轮胎转动速度60rpm、气压200kPa、垂直负荷4000kN。

[0867] 实施例6

[0868] 以下,基于实施例对本发明的充气轮胎的制造方法进行说明。

[0869] <内衬层用的复合层>

[0870] 作为本发明的由第1层以及第2层形成的聚合物积层体的制造中所使用的热塑性弹性体,SIB、SIS、SIBS及SIBS改性共聚物进行如下所述的制备。

[0871] [SIB]

[0872] 向带搅拌机的2L反应容器中,加入甲基环己烷(经分子筛干燥)589mL、正丁基氯(经分子筛干燥)613mL、枯基氯(Cumyl chloride)0.550g。将反应容器冷却至-70℃后,添加 α -皮考啉(2-甲基吡啶)0.35mL、异丁烯179mL。进而加入四氯化钛9.4mL开始聚合,在-70℃下搅拌溶液的同时反应2.0小时。接着,向反应容器中添加苯乙烯59mL,再继续反应60分钟后,添加大量的甲醇终止反应。从反应溶液中除去溶剂等后,将聚合物溶解于甲苯,水洗2次。将该甲苯溶液加入甲醇混合物中,使聚合物沉淀,将得到的聚合物在60℃下干燥24小时,得到苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(苯乙烯成分含量:15质量%、重均分子量:70,000)。

[0873] [SIS]

[0874] 使用科腾聚合物(クレイトンポリマー)株式会社制造的D1161JP(苯乙烯成分含量15质量%,重均分子量:150,000)。

[0875] [SIBS]

[0876] 使用钟渊(カネカ)株式会社制造的“SIBSTAR(シブスター)102T(肖氏A硬度25,苯乙烯成分含量25质量%,重均分子量:100,000)。

[0877] [SIBS改性共聚物的制造]

[0878] 2L的可分离式烧瓶中加入苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物75g(苯乙烯含量30质量%,苯乙烯单元的摩尔数0.216摩尔),容器内用氮气置换。使用注射器加入经分子筛干燥的正己烷1200mL及经分子筛干燥的正丁氯1800mL。

[0879] 接着,使用注射器加入甲基丙烯酰氯30g(0.291摩尔)。并且搅拌溶液的同时加入三氯化铝39.4g(0.295摩尔)开始反应。反应30分钟以后,向反应溶液中加入约1000mL的水,剧烈搅拌中止反应。对反应溶液使用大量的水进行数回水洗,进一步将其缓慢地滴入大量的甲醇和丙酮混合溶剂(1:1)中沉淀反应生成物,然后将反应生成物在60℃进行24小时的真空干燥,获得SIBS改性共聚物(重均分子量:150,000,苯乙烯含量:20质量%,酰氯:1.0重量%)。

[0880] [表24]

[0881]

第1层配方	配方										比较配方				
	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8	6-9	6-10	6-11	6-1	6-2	6-3	6-4
SBS改性共轭合物	100	100	30	70	90	10	90	10	15	35	35	-	-	-	-
SBS	-	-	-	-	10	90	10	90	15	35	35	100	100	100	100
BR	-	-	70	30	-	-	-	-	70	30	30	-	-	-	-
CB	-	-	60	60	-	-	-	-	60	30	30	-	-	-	-
ZnO	-	40	40	40	-	-	40	40	40	40	40	-	-	-	40
硬脂酸	-	20	20	20	-	-	20	20	20	20	20	-	-	-	20
防老剂	-	0.2	0.2	0.2	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.2
硫化促进剂	-	20	20	20	-	-	20	20	20	20	20	-	-	-	20
硫	-	10	10	10	-	-	10	10	10	10	10	-	-	-	10
增粘剂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
聚异丁烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-

[0882] [表25]

[0883]

第2层配方	配方								比较配方					
	6-2A	6-2B	6-2C	6-2D	6-2E	6-2F	6-2G		6-5	6-6	6-7	6-8	6-9	6-10
SIS	20	20	15	10	10	-	-		100	-	50	100	100	100
SIB	-	-	-	-	-	10	10		-	100	-	-	-	-
SIBS	-	-	-	-	-	10	10		-	-	50	-	-	-
SIBS改性共聚合物	80	80	15	80	80	10	10		-	-	-	-	-	-
IR	-	-	70	-	-	70	70		-	-	-	-	-	-
CB	-	-	60	-	-	60	60		-	-	-	-	-	-
ZnO	-	40	40	-	40	40	40		-	-	-	40	-	-
硬脂酸	-	20	20	-	20	20	20		-	-	-	20	-	-
防老剂	-	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2		-	-	-	0.2	-	-
硫化促进剂	-	20	20	-	20	20	20		-	-	-	20	-	-
硫	-	10	10	-	10	10	10		-	-	-	10	-	-
增粘剂	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	10	-
聚异丁烯	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	10

配方(重量份)

[0884] (注1) IIR: 艾克森美孚株式会社制造的“埃克森氯化丁基胶1066(Exxon Chlorobutyl1066)”。

[0885] (注2) 炭黑(CB): 东海碳株式会社制造的“SeastV”(N660, N₂SA: 27m²/g)。

[0886] (注3) 氧化锌(ZnO): 三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”。

[0887] (注4) 硬脂酸: 花王株式会社制造的“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナックS30)”。

[0888] (注5) 防老剂: 大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC6C”。

[0889] (注6) 硫化促进剂: 大内新兴化学株式会社制造的“NoccelerDM”。

[0890] (注7) 硫: 鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”。

[0891] (注8) 粘附防止剂: C9石油树脂, ARKONP140(荒川化学工业株式会社制造, 软化点140℃, 重均分子量Mw: 900)。

[0892] (注9) 聚异丁烯: 新日本石油株式会社制造, “TETRAX 3T”(粘均分子量30,000、重

均分子量,49,000)。

[0893] <内衬层的制造方法>

[0894] 基于表24~表25的配方、比较配方,将SIBS改性共聚物、SIBS、SIS、SIB等的弹性体组合在双轴挤出机(螺杆直径:φ50mm,L/D:30,机筒温度:220℃)中进行颗粒化。然后,在T型挤出机(螺杆直径:φ80mm,L/D:50,模唇宽度:500mm,机筒温度:220℃,膜厚度:第1层0.25mm,第2层0.05mm)中制作内衬层。

[0895] <未硫化橡胶薄片>

[0896] 本发明中,未硫化橡胶薄片使用胎体帘布层,其贴胶的配方如下所述。

[0897] <贴胶的混合A>

天然橡胶(注1) 100 质量份

炭黑(注2) 50 质量份

氧化锌(注3) 3 质量份

[0898] 防老剂(注4) 0.2 质量份

硫(注5) 1 质量份

硫化促进剂(注6) 1 质量份

硫化助剂(注7) 1 质量份

[0899] (注1)TSR20

[0900] (注2)东海碳株式会社制造的“Seast V”(N660,N₂SA:27m²/g)

[0901] (注3)氧化锌(ZnO):三井金属矿业株式会社制造的“锌白1号”

[0902] (注4)大内新兴化学株式会社制造的“NOCRAC 6C”

[0903] (注5)鹤见化学工业株式会社制造的“粉末硫”

[0904] (注6)大内新兴化学株式会社制造的“Nocceler DM”

[0905] (注7)硬脂酸:花王株式会社制“硬脂酸Lunac S30(ステアリン酸ルナックS30)”

[0906] <充气轮胎的制造>

[0907] 基于上述的组装工序、裁剪工序、接合工序实施本发明的充气轮胎的制造。具体制造如表26~表29所示的比较例、实施例的充气轮胎。另外硫化是在170℃下20分钟加压成型,不从硫化模具中取出在100℃进行3分钟冷却后,取出硫化轮胎,制造具有如图8所示的基本构造的195/65R15尺寸的轮胎。内衬层的配方及轮胎的成形方法与轮胎的评价结果同时显示于表26~表29。实施例任意一例均基于图5,通过使内衬层为1300mm,改变胎体帘布层的尺寸,将错开距离(量)L分别改变为各自50mm、500mm、250mm。此外胎体帘布层的宽度(W1)为800mm,内衬层的宽度(W2)为1300mm。

[0908] [表26]

[0909]

	实施例6-1	实施例6-2	实施例6-3
第1层	配方6-1	配方6-1	配方6-1
第2层	配方6-2A	配方6-2A	配方6-2A
第1层的厚度[mm]	0.25	0.25	0.25

第2a层:SIS的厚度[mm]	0.05	0.05	0.05
第2b层:SIB的厚度[mm]	—	—	—
内衬层尺寸[mm]	1300	1300	1300
胎体帘布层尺寸[mm]	1250	800	800
内衬层/胎体帘布层宽度方向错开量[mm]	50	500	250
硫化粘合力	108	107	107
屈挠裂纹扩展	103	102	103
滚动阻力变化率	104	102	103
静态气压降低率(%/月)	2.1	2.3	2.2
一致性	107	108	108

[0910] [表27]

[0911]

	实施例 6-4	实施例 6-5	实施例 6-6	实施例 6-7	实施例 6-8	实施例 6-9	实施例 6-10	实施例 6-11	实施例 6-12	实施例 6-13
第1层	配方 6-2	配方 6-3	配方 6-4	配方 6-5	配方 6-6	配方 6-7	配方 6-8	配方 6-9	配方 6-10	配方 6-11
第2层	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A
第1层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第2a层: SIS 的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
第2b层: SIB 的厚度 [mm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
胎体帘布层尺寸 [mm]	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
内衬层胎体帘布层宽度方向 缝开缝 [mm]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
硫化粘合力	108	106	107	107	106	108	106	107	116	118
经线裂纹扩展	102	103	102	102	102	102	103	102	103	104
滚动阻力变化率	103	101	102	102	102	103	101	102	103	103
静态气阻降低率 (%/月)	2.1	2.2	2.2	2.1	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2
一致性	108	107	108	108	108	110	105	106	115	115

[0912] [表28]

[0913]

	实施例 6-14	实施例 6-15	实施例 6-16	实施例 6-17	实施例 6-18	实施例 6-19	实施例 6-20	实施例 6-21	实施例 6-22	实施例 6-23	实施例 6-24
第1层	配方 6-1	配方 6-1	配方 6-1	配方 6-1	配方 6-1	配方 6-1	配方 6-2	配方 6-3	配方 6-5	配方 6-7	配方 6-1
第2a层	配方 6-2A	配方 6-2B	配方 6-2C	配方 6-2D	配方 6-2D	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2A	配方 6-2G
第2b层	-	-	-	-	配方 6-2F	-	-	-	-	-	-
第1层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.23	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第2a层、SIB 的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
第2b层、SIB 的厚度 [mm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
液体前布层尺寸 [mm]	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
内衬层纤维布层宽方向 缝开量 [mm]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
硫化黏合力	116	117	115	116	116	116	116	116	116	116	118
膨胀膜必扩展	106	107	105	106	106	106	106	106	106	107	107
滚动阻力变化率	103	103	103	103	102	103	103	103	103	103	103
静态气压降低率 (%/月)	1.9	1.9	2	1.9	1.9	1.9	2	1.9	1.9	2	1.9
…特性	116	116	115	115	115	115	116	116	117	117	117

[0914] [表29]

[0915]

	比较例 6-1	比较例 6-2	比较例 6-3	比较例 6-4	比较例 6-5	比较例 6-6	比较例 6-7	比较例 6-8	比较例 6-9	比较例 6-10	比较例 6-11
第1层	比较例 6-1	比较例 6-1	比较例 6-1	比较例 6-1	比较例 6-2	比较例 6-3	比较例 6-4	比较例 6-1	比较例 6-1	比较例 6-1	比较例 6-1
第2a层	比较例 6-5	比较例 6-5	-	比较例 6-5	比较例 6-5	比较例 6-5	比较例 6-5	比较例 6-7	比较例 6-8	比较例 6-9	比较例 6-10
第2b层	-	-	比较例 6-6	比较例 6-6	-	-	-	-	-	-	-
第1层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
第2a层: SIS 的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
第2b层: SIB 的厚度 [mm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
内衬层尺寸 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
胎体帘布层尺寸 [mm]	1250	800	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
内衬层/胎体帘布层宽度方向 的开口 [mm]	50	500	50	50	50	50	50	50	50	50	50
硫化粘合力	100	100	101	100	100	100	100	97	100	100	100
屈挠裂纹扩展	100	98	102	101	99	99	101	101	99	98	100
滚动阻力变化率	100	97	101	99	101	101	100	100	100	100	99
静态气压降低率 (%/月)	3.6	3.2	2.6	2.7	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8	2.9	3.0
…致性	100	98	95	96	96	96	96	96	96	96	96

[0916] <性能试验>

[0917] 对于如上所述制造的充气轮胎,进行以下的性能评价。

[0918] <硫化粘合力>

[0919] 将内衬层与未硫化薄片以内衬层的第2层与未硫化薄片相接的方式贴合,170℃硫化20分钟,制作测定硫化粘合力用的样品。用拉伸试验机测定剥离力,作为硫化粘合力。基于下述计算式,将比较例6-1作为基准,将各实施例、比较例的硫化粘合力用指数表示。另外硫化粘合力的指数越大,表示硫化粘合力越高。

[0920] 硫化粘合力指数=(各实施例、各比较例的硫化粘合力)/(比较例6-1的硫化粘合力)×100

[0921] <屈挠裂纹扩展>

[0922] 耐久行驶试验是通过内衬层是否有破裂或剥离来评价的。将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,轮胎内压设定为比通常情况低的内压150kPa,在负荷600kg,速度100km/h,行驶距离20,000km的条件下观察轮胎的内部,测定裂纹、剥离的数量。以比较例6-1作为标准,将各实施例、比较例的裂纹扩展性表示为指数。指数值越大,表示屈挠裂纹扩展越小。

[0923] 屈挠裂纹扩展指数=(比较例6-1的裂纹数)/(各实施例、各比较例的裂纹数)×100

[0924] <滚动阻力指数>

[0925] 使用株式会社神户制钢所制造的滚动阻力试验机,将试制轮胎安装于JIS规格的轮辋15×6JJ上,在负荷3.4kN、气压230kPa、速度80km/小时的条件下,室温(30℃)下行驶,测定滚动阻力。并且通过下述计算式,以比较例6-1作为基准值100,将各实施例、比较例的滚动阻力变化率(%)用指数表示。并且,滚动阻力变化率越大,表示滚动阻力越小。

[0926] 滚动阻力指数=(比较例6-1的滚动阻力)/(各实施例、各比较例的滚动阻力)×100

[0927] <静态气压降低率试验>

[0928] 将试制轮胎组装在JIS规格轮辋15×6JJ上,封入初期气压300kPa,在室温下放置90天,计算气压下降率。数值越小,气压越不易下降,越理想。

[0929] <一致性>

[0930] 使用轮胎一致性试验机,依据JASO-C607:2000的“汽车轮胎一致性试验方法”,测定径向力震动(RFV),以比较例6-1作为相对值100评价为指数。数值越大,表示一致性越好。测定条件为轮辋8.0×17、轮胎转动速度60rpm、气压200kPa、垂直负荷4000kN。

[0931] <实施例6-1~6-24>

[0932] 实施例6-1~6-24的试验结果如表26~表28所示。此处实施例6-1~6-3是第1层为配方6-1,第2层为配方6-2A,改变错开量的事例。实施例6-4~6-13是第1层为配方6-2~6-11,第2层为配方6-2A,错开量固定为50mm的事例。

[0933] 实施例6-14~6-17是第1层为配方1,第2层变化为配方2A~2D,错开量固定为50mm的事例。实施例6-18是第1层为配方1,第2层为配方2D、配方2F的若干层,错开量为50mm的事例。

[0934] 实施例6-19~6-23是第1层变化为配方2~9,第2层为配方2A,错开量固定为50mm的事例。实施例6-24是第1层为配方1,第2层为配方2G,错开量为50mm的事例。

[0935] 可以认为本发明的实施例中的任何一例均相比后述的比较例6-1,在硫化粘合力、屈挠裂纹扩展、滚动阻力、静态气压降低率及一致性中综合地优良。

[0936] <比较例6-1~6-11>

[0937] 比较例6-1~6-11的试验结果如表29所示。此处比较例6-1、6-2是第1层为比较配方1,第2层为比较配方5,错开量变化为50mm和500mm的事例。

[0938] 比较例6-3、6-8~6-11是第1层为比较配方6-1,第2层为比较配方6-6~6-10,错开量固定为50mm的事例。

[0939] 比较例6-4是第1层为比较配方1,第2层为比较配方5、比较配方6的若干层,错开量为50mm的事例。

[0940] <实施例6-25~6-36:紫外线吸收剂・抗氧化剂配方>

[0941] 使用如表30所示的第1层配方及表31所示的第2层配方,以与上述的实施例6-1~6-24同样的方式制造实施例6-25~6-36的充气轮胎。其试验结果如表32所示。

[0942] [表30]

第1层配方	比较配方								实施例配方							
	1X	2X	3X	4X	5X	6X			1X	2X	3X	4X	5X	6X	7X	8X
SBS	100	100	100	-	50	50			-	-	-	-	-	-	50	50
SBS 改性共聚合物	-	-	-	100	50	50			-	100	100	100	100	100	50	50
蜡粘剂	-	-	-	-	-	-			-	-	-	-	-	-	10	10
聚异丁烯	-	-	-	-	-	-			-	-	-	-	-	-	10	10
抗氧化剂	0.4	-	0.2	0.2	0.2	45			0.5	40	-	-	0.5	0.5	0.5	20
紫外线吸收剂	-	0.4	0.2	0.2	0.2	45			-	-	0.5	40	0.5	0.5	0.5	20

[0944] [表31]

[0945]

第2层配方		比较配方								实施配方							
		7X	8X	9X	10X	11X	12X	13X	9X	10X	11X	12X	13X	14X	15X	16X	17X
SIS		100	100	100	-	50	50	35	-	-	-	-	-	-	50	50	35
SIB		-	-	-	100	-	-	-	100	100	100	100	100	100	-	-	-
SIBS		-	-	-	-	50	50	35	-	-	-	-	-	-	50	50	35
SIBS 改性共轭化合物		-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	30
增粘剂		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10
聚异丁烯		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10
抗氧化剂		0.4	-	0.2	0.2	0.2	45	45	0.5	40	-	-	0.5	0.5	0.5	20	20
紫外吸收剂		-	0.4	0.2	0.2	0.2	45	45	-	-	0.5	40	0.5	0.5	0.5	20	20
配方(质量份)																	

[0946] [表32]

[0947]

膜层构造		实施例									
		6-25	6-26	6-27	6-28	6-29	6-30	6-31	6-32	6-33	
基材构造	第1层	实际配方 5X 实际配方	实际配方 5X 实际配方	实际配方 5X 实际配方	实际配方 5X 实际配方	实际配方 1X 实际配方	实际配方 2X 实际配方	实际配方 3X 实际配方	实际配方 4X 实际配方	实际配方 5X 实际配方	
	第2层	16X 0.25 0.05 1300 1250 50 119 118 121 124 118	16X 0.25 0.05 1300 800 500 120 120 119 121 118	16X 0.25 0.05 1300 800 250 125 120 123 123 126	17X 0.25 0.05 1300 1250 50 123 121 122 126 120	13X 0.25 0.05 1300 800 250 118 119 120 121 119	13X 0.25 0.05 1300 800 250 119 120 120 121 118	13X 0.25 0.05 1300 800 250 118 120 120 121 119	13X 0.25 0.05 1300 800 250 118 120 120 121 119		
评价	第1层的厚度 [nm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
	第2层的厚度 [nm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	内衬层尺寸 长度 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	
	衬布层尺寸 长度 [mm]	1250	800	800	1250	800	800	800	800	800	
	内衬层能体衬布层 宽度方向衬布量 [mm]	50	500	250	50	250	250	250	250	250	
评价	耐水性指数	119	120	125	123	118	119	118	120	120	
	层间粘接性 解指数	118	120	120	121	119	119	120	120	119	
	弹性变化率%	121	119	123	122	120	120	120	120	120	
	耐久白度指数	121	121	123	126	121	126	121	120	120	
	一致性	118	118	126	120	119	118	119	120	119	

多层构造	实施例			
	6-34	6-35	6-36	
第1层	实际配方 6X 实际配方	实际配方 7X 实际配方	实际配方 8X 实际配方	
第2层	13X 0.25 0.05 1300 800 250 121 120 120 121 119	13X 0.25 0.05 1300 800 250 122 119 119 120 118	13X 0.25 0.05 1300 800 250 120 120 120 121 119	
评价				

[0948] 表30、表31中所使用的紫外线吸收剂及抗氧化剂如下所述。其他的成分与实施例6-1~6-24所使用的物质相同。

[0949] (注1)紫外线吸收剂使用株式会社ADEKA社制造的苯并三唑系紫外线吸收剂, ADKSTAB LA-36(2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑)。分子量315.8,熔点138~141℃,最大吸收波长353nm。

[0950] (注2)抗氧化剂作为BSFA株式会社制造的受阻酚系抗氧化剂使用“IRGANOX1010”(季戊四醇·四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯])。分子量111.7,熔点110~125℃、比重1.15。

[0951] <比较例6-12~6-20>

[0952] 使用如表30所示的第1层配方及表31所示的第2层配方,以与上述的比较例6-1~

6-11同样的方式制造比较例6-12~6-20的充气轮胎。其试验结果如表33所示。

[0953] [表33]

[0954]

比较例		6-12	6-13	6-14	6-15	6-16	6-17	6-18	6-19	6-20
		比较例 1X	比较例 2X	比较例 3X	比较例 4X	比较例 5X	比较例 6X	比较例 7X	比较例 8X	比较例 9X
表33	第1层	实施例 9X	实施例 9X	实施例 9X	实施例 9X	实施例 11X	实施例 12X	实施例 1300	实施例 1300	实施例 1300
	第2层	实施例 9X	实施例 9X	实施例 9X	实施例 9X	实施例 11X	实施例 12X	实施例 1300	实施例 1300	实施例 1300
评价	第1层的厚度 [mm]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	第2层的厚度 [mm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	内衬层尺寸 长度 [mm]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
	帘布层尺寸 长度 [mm]	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1300	1300	1300
	内衬层胎体帘布层	50	50	50	50	50	50	0	40	600
	宽度方向开口率 [mm]	100	98	98	98	98	98	94	98	99
	耐擦伤指数	100	100	99	93	95	100	89	95	95
	屈挠疲劳裂纹 屈挠数	100	97	99	97	97	97	86	94	97
	耐久性变化指数	100	98	98	98	98	98	81	93	98
	耐久性能指数	100	100	99	99	99	99	93	92	99
	一致性									

[0955] <性能试验>

[0956] 实施例及比较例的性能试验按以下的方法实施。

[0957] <耐候性指数>

[0958] 对于轮胎内衬层内部,使用スガ试验机株式会社制的日光式碳弧灯耐候试验机,按以下条件进行耐候性试验。以槽内温度63℃、湿度50%、60℃中、降雨12分钟的条件照射60小时,求得试验后的气密层的裂纹数。以比较例6-1作为基准,求得与其他比较例、实施例的裂纹数的相对值,根据下式算出耐候性指数。数值越大,耐候性越优良。

[0959] 耐候性指数=(比较例6-1的裂纹个数)/(各实施例、各比较例的裂纹个数)×100

[0960] <屈挠裂纹扩展试验>

[0961] 基于上述的评价方法进行。

[0962] <弹性模量变化指数>

[0963] 在与屈挠裂纹扩展试验同样的条件下,对于行驶前和行驶20,000km后的充气轮胎的内衬层,使用粘弹性分光计VES(株式会社岩本制作所),评价温度70℃、初其应变10%、动态应变2%条件下的动态弹性模量(E')的上升率。以比较例6-1作为基准,作为与各比较例、实施例的动态弹性模量(E')的值的相对值,求得弹性模量变化指数。指数值越大,表示弹性模量的上升率越小,越优良。

[0964] 弹性模量的变化率=(行驶后的弹性模量)/(行驶前的弹性模量)×100

[0965] 弹性模量变化指数=(比较例6-1的弹性模量的变化率)/(各实施例、比较例的弹性模量的变化率)×100

[0966] <耐久行驶指数>

[0967] 耐久行驶试验测定注入氧气下轮胎出现损伤为止的行驶距离。将试作轮胎在氧气90%、相对湿度70%的气氛下放置336小时,然后,组装轮辋,注入100%氧,在内压350kPa、氧气90%、相对湿度70%的气氛下放置336小时。然后,安装于JIS规格轮辋15×6JJ,注入100%氧,轮胎内压设定为280kPa,准备轮胎。

[0968] 行驶条件是以荷重500kg、速度170km/h开始行驶,试行驶10分钟,然后冷却,再从170km/h开始行驶,每20分钟提高速度10km/h行驶,测定轮胎出现故障为止的行驶速度。

[0969] 求得各比较例、实施例故障时的行驶距离,以比较例6-1作为基准,求得其相对值指数。指数值越大,表示耐久行驶速度快,越优良。

[0970] 耐久行驶速度指数=(各实施例、比较例故障时的行驶速度)/(比较例6-1故障时的行驶速度)×100

[0971] <一致性>

[0972] 基于上述的试验方法进行。

[0973] <评价结果>

[0974] 可以认为本发明的实施例在第1层及第2层中的任意一层中相对于弹性体成分混合紫外线吸收剂及抗氧化剂0.5~40质量%,相对于混合该范围外的紫外线吸收剂及抗氧化剂的比较例,任一例耐候性指数均大幅提高。

[0975] 产业上的可利用性

[0976] 本发明的充气轮胎的制造方法,除乘用车用充气轮胎的制造方法之外,可以应用于卡车・公共汽车用、重机用等的充气轮胎的制造方法。

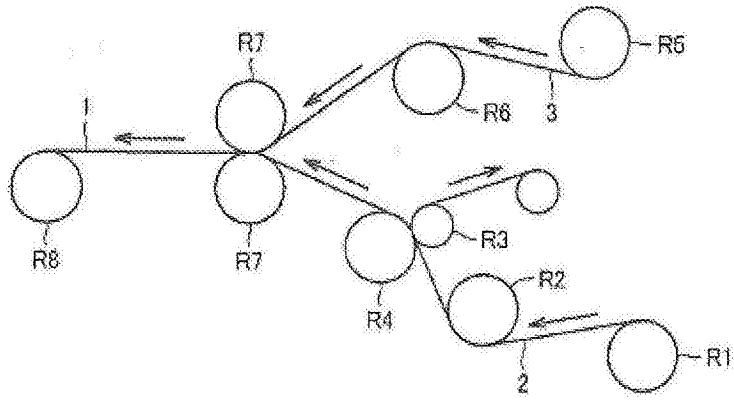


图1

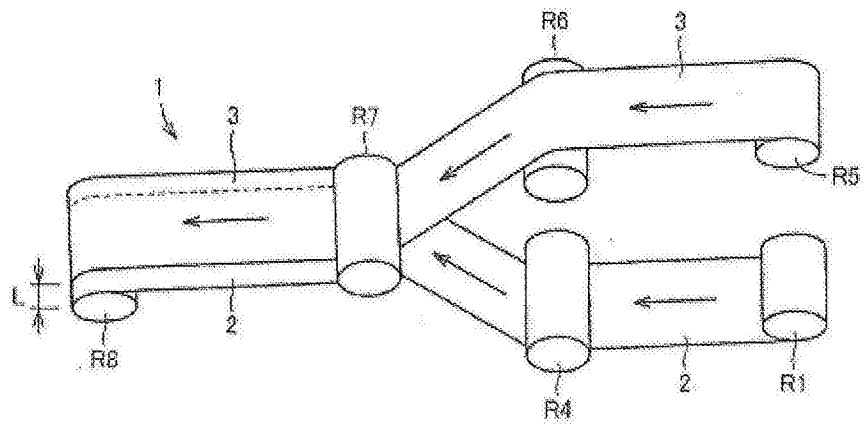


图2

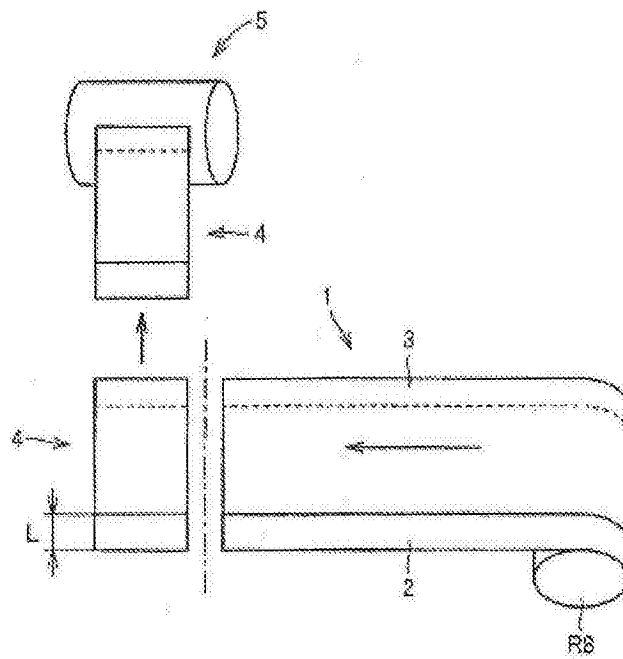


图3

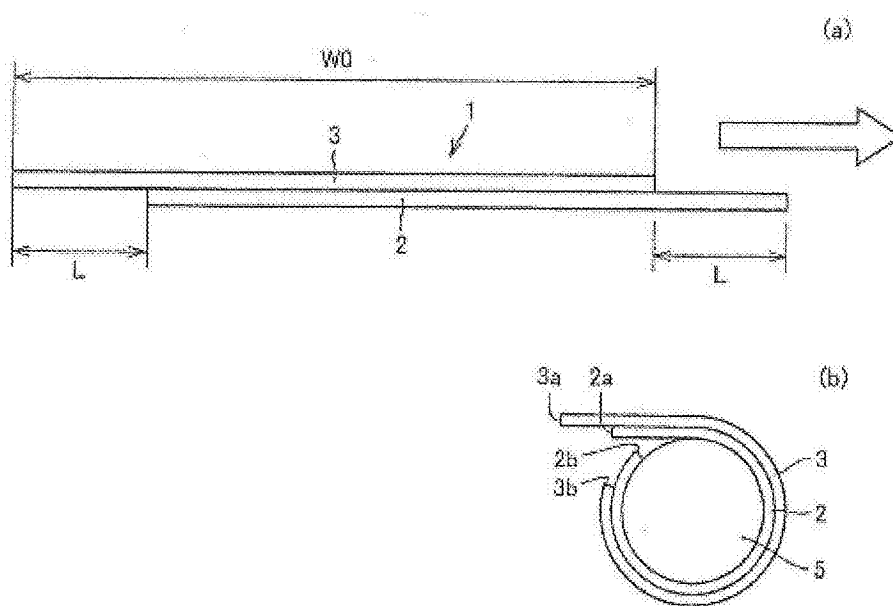


图4

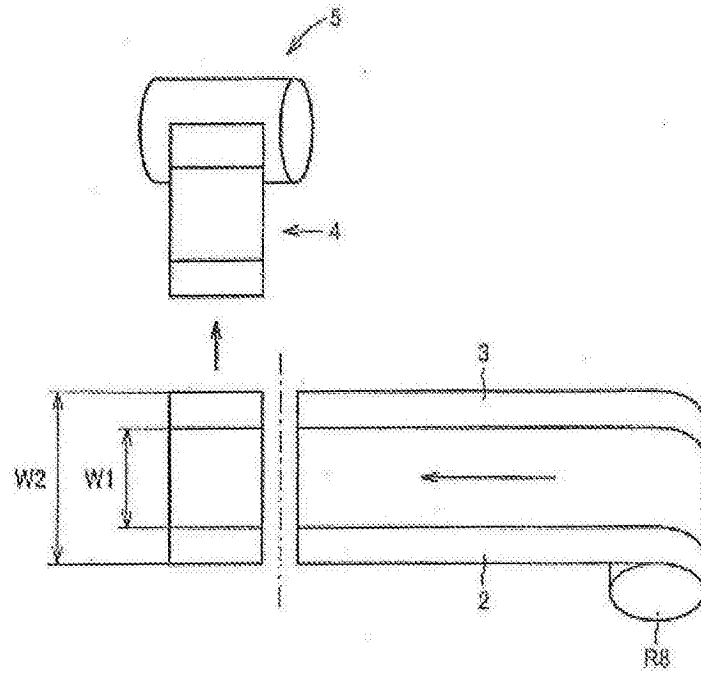


图5

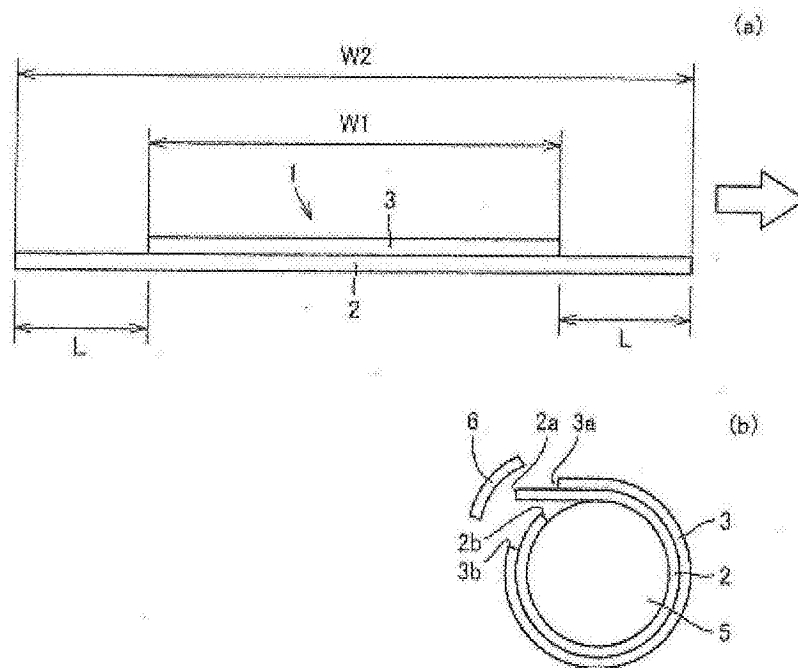


图6

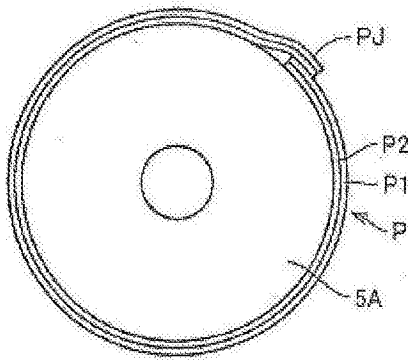


图7

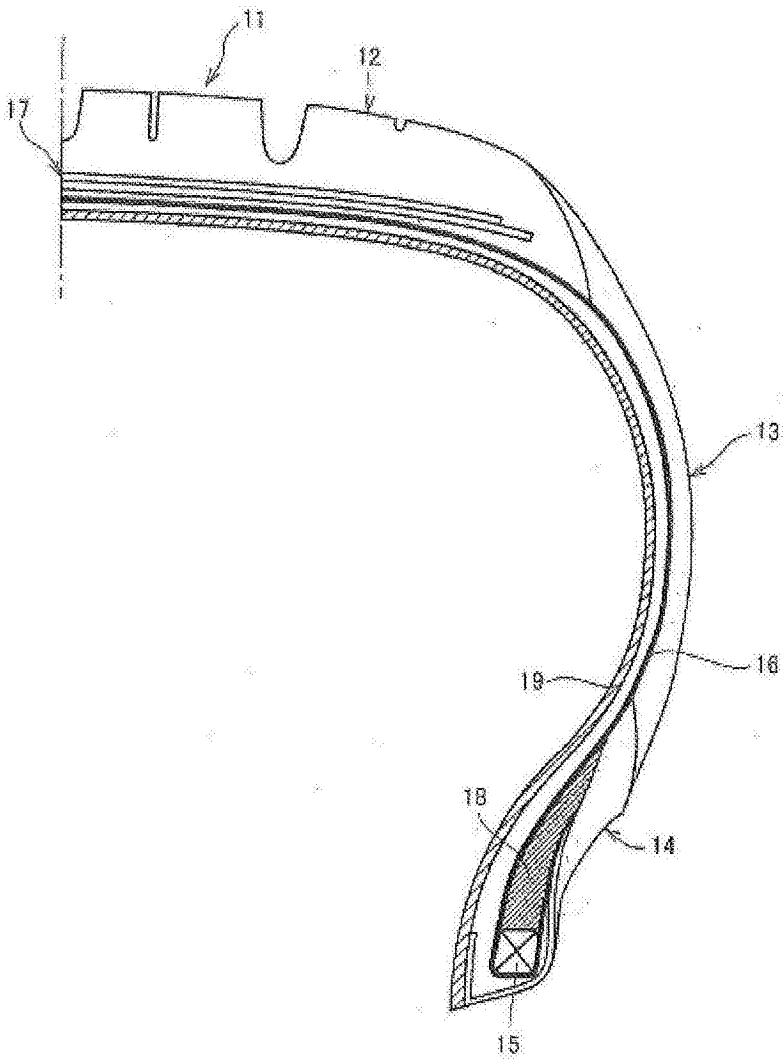


图8

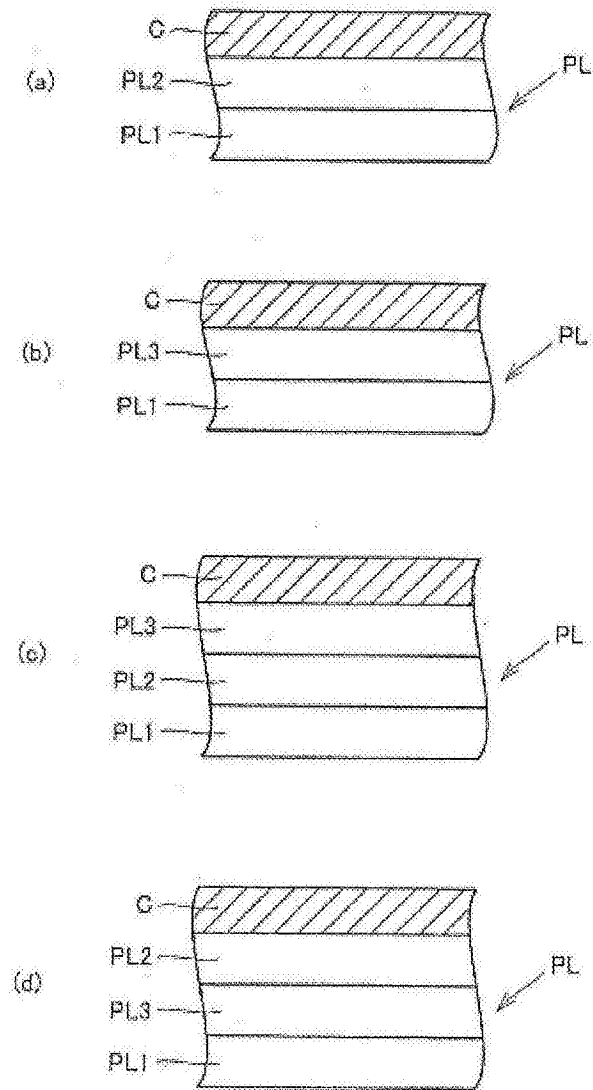


图9