

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/132834 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 33/64 (2006.01) *C10M 173/02* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01) *B29L 30/00* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01) *C10N 40/36* (2006.01)
C10M 107/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052272
- (22) 国際出願日: 2016年1月27日(27.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-031659 2015年2月20日(20.02.2015) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井口 良範 (INOKUCHI Yoshinori); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 湊 貴一 (MINATO Takakazu); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 本庄 寿壮 (HONSHO Nobuaki); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

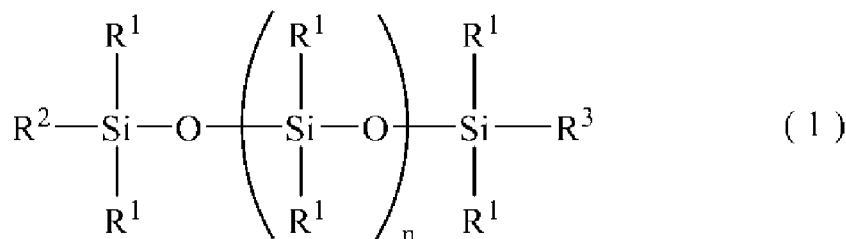
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MOLD RELEASE AGENT FOR TIRE BLADDER, TIRE BLADDER, AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: タイヤブラダー用離型剤、タイヤブラダー及び空気タイヤ



(57) Abstract: A mold release agent for being coated onto a tire bladder made of a zinc-oxide-incorporated butyl rubber during pneumatic-tire molding, the mold release agent being characterized in containing (A) organopolysiloxane, which contains a carboxy group indicated by the general formula (1) below (in the formula, R^1 is a substituted or unsubstituted C1-C30 monovalent hydrocarbon group excluding R^2 , R^2 is a carboxy-group-substituted C1-C30 monovalent organic group, R^3 is R^1 or R^2 , and n is an integer 3 to 2000.). This mold release agent produces a longer service life of a tire bladder and leads to reduced tire production cost because the amount of silicone that migrates to the tire side is low when the tire is released, and repeated mold-release performance is enhanced.

(57) 要約: 空気タイヤ成型に際し酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダーに塗布される離型剤であって、(A) 下記一般式(1) (式中、 R^1 は R^2 以外の非置換もしくは置換の炭素原子数1~30の1価炭化水素基であり、 R^2 はカルボキシ基で置換された炭素原子数1~30の1価有機基であり、 R^3 は R^1 又は R^2 であり、 n は3~2,000の整数。)で示されるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンを含有してなることを特徴とするタイヤブラダー用離型剤。本発明のタイヤブラダー用離型剤は、タイヤが脱離される際のタイヤ側へのシリコンの移行量が少なく、繰り返し離型性能が高くなるので、タイヤブラダーの寿命が延び、タイヤの生産コストの低減につながる。



WO 2016/132834 A1

明 細 書

発明の名称：

タイヤブラダー用離型剤、タイヤブラダー及び空気タイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、空気タイヤの成型に用いられる酸化亜鉛を配合したブチルゴム製のタイヤブラダー表面に塗布される離型剤、この離型剤が塗布された上記タイヤブラダー、及びこのタイヤブラダーを用いて成型された空気タイヤに関する。

背景技術

[0002] 通常、タイヤの成型は、未加硫タイヤを金型にセットし、次いで未加硫タイヤの内側にタイヤブラダーと称する袋状のブチルゴムを挿入し、タイヤブラダーを高温高圧のスチームで膨らませて未加硫タイヤの内側から金型に押し付け、その状態で加熱してタイヤを加硫することにより行われる。成型後タイヤからタイヤブラダーを脱離させるために、未加硫タイヤの内面及びタイヤブラダーの表面に離型剤が塗布される。タイヤブラダーの表面に塗布される離型剤としては、液状のシリコーンを含有した組成物や硬化性のシリコーンを含有した組成物が使用されている。

[0003] 液状のシリコーンを含有した組成物としては、例えば、粘度が40,000～120,000 mm²/sのポリジメチルシロキサン及びベントナイトクレーを含有する組成物（特開昭57-119992号公報：特許文献1）、粘度が $1.5 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^8$ mm²/sのポリジメチルシロキサン、粘度が40,000～120,000 mm²/sのポリジメチルシロキサン及びベントナイトクレーを含有する組成物（特開昭57-111393号公報：特許文献2）、平均重合度が2,500～6,000のポリオルガノシロキサン及び平均重合度が800～1,600のポリオルガノシロキサンを含有する組成物（特開昭63-147610号公報：特許文献3）、少なくとも100 mPa・sのシリコーンオイル及びシリコーンゴム粉末を含有する組成物

(特開2000-158454号公報：特許文献4)などが提案されている。
。

[0004] タイヤブラダーは、タイヤ成型機に装着した後は離型剤を塗布することは困難であり、よって、離型剤には、使用前の塗布のみで繰り返し離型できることが要求される。成型機から取り外して再度離型剤を塗布することも可能であるが、手間のかかる作業となる。前記の液状のシリコーンを含有した組成物は、タイヤが脱離される際、タイヤ側に液状シリコーンが移行し、ブラダー表面のシリコーンがなくなってしまうことから、繰り返し離型性は乏しい。

[0005] そこで、硬化性のシリコーンを含有した組成物が提案されており、例えば、熱によってゴムを形成するシリコーンを含有する組成物（特開昭59-106948号公報：特許文献5）、環状ジオルガノポリシロキサン又は両末端シラノール封鎖ジオルガノポリシロキサンと、官能基結合オルガノトリアルコキシシラン又は官能基結合オルガノジアルコキシシランとを乳化重合して得られるオルガノポリシロキサンラテックス組成物（特開昭60-179211号公報：特許文献6）、両末端に水酸基を有するジオルガノポリシロキサン、アミノアルキル基含有加水分解性シラン、及びアミノ変性オルガノポリシロキサンを含有する組成物（特開平6-134769号公報：特許文献7）、両末端に水酸基を有するジオルガノポリシロキサン、アミノアルキル基含有加水分解性シラン、及びアリール基、アラルキル基、ポリエーテル残基から選択される有機基を有するシリコーンオイルを含有する組成物（特開平8-323773号公報：特許文献8）、末端水酸基又はアルコキシ基ジオルガノポリシロキサン、アミノアルキル基を有するシロキサン、及びエポキシ基を有するシロキサンを含有する組成物（特開平11-198150号公報：特許文献9）、水酸基を有する線状オルガノポリシロキサン、ポリオルガノシロキサン樹脂、及び該ポリオルガノシロキサン樹脂と反応しうる官能基を有する架橋剤を含有する組成物（特表2005-527671号公報：特許文献10）、両末端にヒドロキシル又はアルコキシル官能基を有す

る線状オルガノポリシロキサン、ヒドロキシル化又はアルコキシル化されたオルガノポリシロキサン樹脂もしくはヒドロキシル又はアルコキシル架橋用官能基を有しヒドロキシル又はアルコキシル官能基を有する架橋剤を含有する組成物（特表2008-536967号公報：特許文献11）、非反応性線状オルガノポリシロキサン、水酸基を有する反応性線状オルガノポリシロキサン、シリコーン相溶解性の架橋剤、及びアミノアルキル基を有するトリオールシランを含有する組成物（特表2010-505970号公報：特許文献12）等が挙げられる。

[0006] 硬化性のシリコーンは、タイヤブラダー表面に塗布した後、弾性のある被膜を形成させるものであるが、その皮膜は、タイヤブラダーを膨らませたときの伸びに対し追従できる伸びが必要で、かつタイヤ脱離時のタイヤとの摩擦に対し破壊しない、摩耗しない強度が必要となる。また、膨らませた状態で、かつ加硫温度下でも、強固にブラダーゴムに密着していることが必要であり、これら特性を十分に満たすことは困難であり、繰り返し離型性能は十分ではない。特にブラダーゴムと強固に密着させることが難しい。ブラダーゴムとの密着性を向上させるために、プライマー処理剤を塗布した後、ゴム形成性シリコーンを塗布する方法（特開昭61-215015号公報：特許文献13）、内層にブラダーゴムと接着性を有した室温硬化型シリコーンゴム層を施し、外層に縮合型のシリコーン樹脂層を形成させる方法（特開平6-339927号公報：特許文献14）等が提案されているが、密着性は十分でない。

[0007] そこで、オルガノハイドロジェンポリシロキサンを含有した組成物が提案されている。例えば、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、水酸基含有オルガノポリシロキサングム、及び潤滑剤を含有する組成物（特開昭62-3908号公報：特許文献15）、 Si-H 基を含有する化合物、粘度が3,000～5,000,000 mm^2/s のオルガノポリシロキサン、及びシリカ含有する組成物（特開昭62-275711号公報：特許文献16）、オルガノハイドロジェンポリシロキサン及び粘度が $6 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \text{mP}$

a・sの末端トリアルキルシリル基封鎖ジオルガノポリシロキサンを含有する組成物（特開平11-114970号公報：特許文献17）等が挙げられる。これらは、前記組成物より、繰り返し離型性能はよい。ブラダーゴムに対して、オルガノハイドロジェンポリシロキサンの密着性がよいためと考えられる。オルガノハイドロジェンポリシロキサンは重合させられるが、組成物は必ずしも完全に硬化するものではなく、重合度の高いオルガノポリシロキサンが柔軟性を付与していると考えられる。しかしながら、これらオルガノハイドロジェンポリシロキサンを含有した組成物は、塗布した後の加熱時に、水素ガスを発生するため、引火によって爆発や火災を起こす危険性があるという問題がある。また、エマルジョン組成とした場合には、保管中にも水素ガスを発生するという問題がある。また、さらなる繰り返し離型性能の向上が求められている。

[0008] ブラダーゴムと密着性のよい官能基を有した液状のシリコーンを含有した組成物も提案されている。例えば、アミノアルキル基を有するオルガノポリシロキサンを含有する組成物（特開昭60-229719号公報：特許文献18）、C=C二重結合を持つ炭素数5個以上の炭化水素基を有するオルガノポリシロキサンを含有する組成物（特開昭61-100417号公報：特許文献19）、（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン化合物（特開2010-241915号公報：特許文献20）が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開昭57-119992号公報
特許文献2：特開昭57-111393号公報
特許文献3：特開昭63-147610号公報
特許文献4：特開2000-158454号公報
特許文献5：特開昭59-106948号公報
特許文献6：特開昭60-179211号公報
特許文献7：特開平6-134769号公報

特許文献8：特開平8－323773号公報

特許文献9：特開平11－198150号公報

特許文献10：特表2005－527671号公報

特許文献11：特表2008－536967号公報

特許文献12：特表2010－505970号公報

特許文献13：特開昭61－215015号公報

特許文献14：特開平6－339927号公報

特許文献15：特開昭62－3908号公報

特許文献16：特開昭62－275711号公報

特許文献17：特開平11－114970号公報

特許文献18：特開昭60－229719号公報

特許文献19：特開昭61－100417号公報

特許文献20：特開2010－241915号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかし、これらブラダーゴムと密着性のよい官能基を有した液状のシリコーン含有した組成物も繰り返し離型性能は十分ではない。また、上記したシリコーンオイル及びシリコーンゴム粉末を含有する組成物が提案されている特開2000－158454号公報において、シリコーンオイルが、エポキシ基、カルボキシ基、メルカプト基、又はカルビノール基などの有機基を有するオイルが記載されているが、具体的な使用例は示されていない。

[0011] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、Si－H基ではない、密着性のよい官能基を有するオルガノポリシロキサンを含有するタイヤブラダー用離型剤、この離型剤が塗布されたタイヤブラダー、及びこのタイヤブラダーを用いて成型した空気タイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、カルボキシ基を有するオルガノポリシロキサンが酸化亜鉛と反応するため、酸化亜

鉛を含有するタイヤブラダーと密着性がよくなる一方、離型剤も良好で、密着性と離型性とが両立することを見出し、本発明をなすに至った。

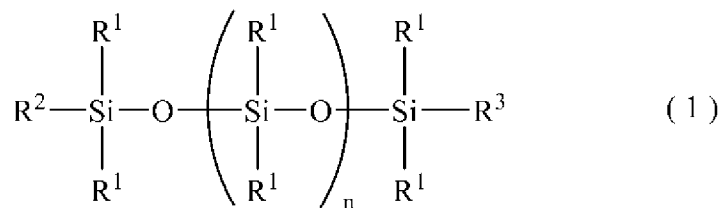
[0013] 従って、本発明は、下記タイヤブラダー用離型剤を提供する。

[1]

空気タイヤ成型に際し酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダーに塗布される離型剤であって、

(A) 下記一般式(1)

[化1]



(式中、 R^1 は R^2 以外の非置換もしくは置換の炭素原子数1～30の1価炭化水素基であり、 R^2 はカルボキシ基で置換された炭素原子数1～30の1価有機基であり、 R^3 は R^1 又は R^2 であり、 n は3～2,000の整数である。)で示されるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンを含有してなることを特徴とするタイヤブラダー用離型剤。

[2]

空気タイヤ成型に際し酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダーに塗布される離型剤であって、

(A) 上記[1]記載の一般式(1)で示されるオルガノポリシロキサン：

100質量部、

(B) 界面活性剤：1～30質量部、

(C) 水：30～10,000質量部

を含有してなる水性エマルジョン組成物であるタイヤブラダー用離型剤。

[0014] この場合、成分(A)の一般式(1)で示されるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンが、 n が3以上150未満の整数であるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサン(A-1)、及び n が150以上2,

000以下の整数であるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサン（A-2）を含むことが好ましい。

[0015] なお、成分（A-1）と成分（A-2）との配合比は、質量比として95：5～10：90であることが好ましい。

[0016] また、本発明は、上記離型剤を塗布した酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダー、及びそのタイヤブラダーを用いて成型した空気タイヤを提供する。

発明の効果

[0017] 本発明のタイヤブラダー用離型剤は、カルボキシ基を有するオルガノポリシロキサンを含有することを特徴とする。カルボキシ基を有するオルガノポリシロキサンは酸化亜鉛が配合されたブラダーゴムと密着性がよいことから、タイヤが脱離される際のタイヤ側へのシリコーンの移行量が少なく、ブラダー表面にシリコーンが残ることから、繰り返し離型性能が高くなる。それにより、タイヤブラダーの寿命が延び、タイヤの生産コストの低減につながる。

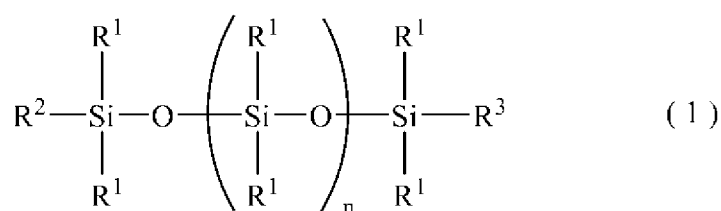
発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明の空気タイヤ成型用の酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダー用離型剤の第一の態様は、（A）分子鎖末端にカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンを含有するものである。

成分（A）の分子鎖末端にカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンは、下記一般式（1）

[化2]

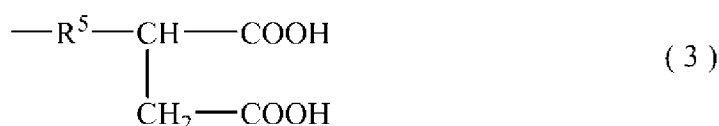


で示される。

[0019] 式中の R^1 は、 R^2 以外の非置換もしくは置換の炭素原子数1～30の1価炭化水素基である。 R^1 の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～6である。 R^1 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘニコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、トリアコンチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；並びにこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子）等の原子及び／又はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基等の置換基で置換した1価炭化水素基等が挙げられる。

[0020] 式中の R^2 は、カルボキシ基で置換された炭素原子数1～30の1価有機基である。 R^2 の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～15である。 R^2 としては、例えば、下記式（2）、（3）

[化3]



で示される1価有機基が挙げられる。

[0021] 式中の R^4 及び R^5 は、2価炭化水素基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、デシレン基、ウンデレン基、ドデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基、ノナデシレン基、イコシレン基、ヘニコシレン基、ドコシレ

ン基、トリコシレン基、テトラコシレン基等のアルキレン基、*p*-フェニレン基等のアリーレン基、更にアルキレン基とアリーレン基が結合したアルキレンアリーレン基が挙げられる。

[0022] 一般式(1)中の R^3 は、 R^1 又は R^2 である。 R^1 である分子鎖片末端カルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンと R^2 である分子鎖両末端カルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンの混合物でもよい。

一般式(1)中の n は、3～2,000の整数である。 n が3以上150未満の整数であるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサン(A-1)、及び n が150以上2,000以下の整数であるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサン(A-2)とを含む組成が好ましい。

[0023] 成分(A-1)のオルガノポリシロキサンは、必然的に、カルボキシ当量が多いものとなり、また粘度は低いものとなる。カルボキシ基量が少ないとタイヤブラダーに配合されている酸化亜鉛との反応性が低下し、カルボキシ基量が多いとタイヤブラダーに対する濡れ性が低下する。成分(A-1)の n は、好ましくは5～100の整数である。

成分(A-2)のオルガノポリシロキサンは、必然的に、カルボキシ当量が少ないものとなり、また粘度は高いものとなる。この(A-2)のオルガノポリシロキサンは、タイヤブラダーに対するカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンの濡れの向上の作用があり、カルボキシ基量が多い(A-1)のオルガノポリシロキサン単独より、(A-2)のオルガノポリシロキサンを併用した方がタイヤブラダーに対する密着量が増える。また、タイヤからタイヤブラダーを脱離する際のタイヤとの滑り性が高くなる。粘度が低いと濡れ向上の作用や滑り性が低下するし、粘度が高くなりすぎるとカルボキシ基量が少ないものとなり、タイヤブラダーに配合されている酸化亜鉛との反応性が低下する。好ましくは200～1,500の整数である。

[0024] 成分(A-1)のオルガノポリシロキサンと成分(A-2)のオルガノポリシロキサンの配合比は限定されず、好ましくは質量比として95:5～10:90、更に好ましくは85:25～20:80の範囲である。

[0025] 成分（A）の分子鎖末端にカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンにカルボキシ基を含有しないオルガノポリシロキサンを併用してもよい。カルボキシ基を含有しないオルガノポリシロキサンとしては、例えば、ジメチルポリシロキサンや、ジメチルポリシロキサンのメチル基の一部がハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子）及び／又はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基等の置換基で置換した1価炭化水素基で置換されたポリシロキサンが挙げられる。

[0026] なお、上記第一の態様において、成分（A）の分子鎖末端にカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンを揮発性の有機溶剤で溶解してもよい。有機溶剤は、タイヤブラダーに対する塗工性の向上、塗工量及び粘度の調整を目的として配合される成分であり、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、エタノール、イソプロピルアルコール、ヘキサン、ヘプタン等の、成分（A）のオルガノポリシロキサンを溶解できる任意量の有機溶剤が使用できる。

[0027] 本発明の空気タイヤ成型用の酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダー用離型剤の第二の態様は、成分（A）の水性エマルジョンであって、成分（A）、（B）界面活性剤、及び（C）水を含有する組成物である。

[0028] 成分（B）の界面活性剤は、その種類は限定されず、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれでもよい。また、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

[0029] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリ

オキシエチレン硬化ヒマシ油脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン変性オルガノポリシロキサン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン変性オルガノポリシロキサン等が挙げられる。

[0030] アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、N-アシルタウリン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、モノアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシルアミノ酸塩、モノアルキルリン酸エステル塩、ジアルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩等が挙げられる。

[0031] カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルジメチルアンモニウム塩、ジポリオキシエチレンアルキルメチルアンモニウム塩、トリポリオキシエチレンアルキルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、モノアルキルアミン塩、モノアルキルアミドアミン塩等が挙げられる。

[0032] 両イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルジメチルアミノオキシド、アルキルジメチルカルボキシベタイン、アルキルアミドプロピルジメチルカルボキシベタイン、アルキルヒドロキシスルホベタイン、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

[0033] 成分(B)の界面活性剤にノニオン性界面活性剤を使用する場合には、そのHLB値は1.1~1.7であることが好ましい。HLB値が1.1より低い、

又は17より高いと、成分(A)の乳化ができないおそれがあり、また、安定性のよいエマルジョンを得ることが難しくなる。なお、本発明におけるHLB値は、下記式

$$HLB = [\text{ポリオキシエチレン部分の分子量} / \text{ポリオキシエチレンアルキルエーテルの分子量}] \times 20$$

で示されるGriffin式で算出された値である。HLB値の異なる2種以上のノニオン性界面活性剤を組み合わせる場合は、上記HLB値は質量平均値となる。

[0034] 成分(B)の量は、成分(A)100質量部に対して1～30質量部であり、好ましくは5～15質量部である。1質量部より少ないと安定性のよいエマルジョンを得ることが難しくなり、30質量部より多くしてもエマルジョンの安定性の向上は期待できない。

成分(C)の水の量は、成分(A)100質量部に対して30～10,000質量部である。30質量部より少ないとエマルジョンの粘度が高くタイヤブラダーへの塗布が困難となるし、10,000質量部より多くなると成分(A)のタイヤブラダーへの塗布量が少なくなり、離型性が低下する。(C)成分の量は、タイヤブラダーへの成分(A)の塗布量が所望の量になるような量とすればよい。

[0035] 成分(A)の乳化は、一般的な乳化分散機を用いて行えばよい。該乳化分散機としては、例えば、ホモディスパー等の高速回転遠心放射型攪拌機、ホモミキサー等の高速回転剪断型攪拌機、ホモジナイザー等の高圧噴射式乳化分散機、コロイドミル、超音波乳化機等が挙げられる。

[0036] 本発明の水性エマルジョンには、タイヤブラダーへの塗布量の調整、塗布時の液だれ防止、濡れ性の向上等の目的で、水溶性高分子を配合してもよい。水溶性高分子は、特に限定されず、非イオン性水溶性高分子、アニオン性水溶性高分子、カチオン性水溶性高分子、及び両イオン性水溶性高分子が挙げられる。非イオン性水溶性高分子としては、例えば、ビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体、アクリルアミドの重合体、ビニルピロリドンの重合

体、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体、ポリエチレングリコール、イソプロピルアクリルアミドの重合体、メチルビニルエーテルの重合体、デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、グアーガム、キタンサンガム等が挙げられる。アニオン性水溶性高分子としては、例えば、アクリル酸ナトリウムの重合体、アクリル酸ナトリウムとマレイン酸ナトリウムとの共重合体、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドの共重合体、スチレンスルホン酸ナトリウムの重合体、ポリイソプレンスルホン酸ナトリウムとスチレンとの共重合体、ナフタレンスルホン酸ナトリウムの重合体、カルボキシメチルデンプン、リン酸デンプン、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、カラギーナン、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム等が挙げられる。カチオン性水溶性高分子としては、例えば、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドの重合体、ビニルイミダゾリンの重合体、メチルビニルイミダゾリウムクロライドの重合体、アクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドの重合体、メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドの重合体、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの重合体、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの重合体、エピクロルヒドリン／ジメチルアミン重合体、エチレンイミンの重合体、エチレンイミンの重合体の4級化物、アリルアミン塩酸塩の重合体、ポリリジン、カチオンデンプン、カチオン化セルロース、キトサン、及びこれらに非イオン性基やアニオン性基を持つモノマーを共重合する等したこれらの誘導体等が挙げられる。両イオン性水溶性高分子としては、例えば、アクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸とアクリルアミドの共重合体、メタアクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸とアクリルアミドの共重合体、アクリルアミドの重合体のホフマン分解物等が挙げられる。

[0037] なお、これら水溶性高分子を配合する場合、その配合量は、成分（C）100質量部に対して0.1～10質量部であることが好ましい。

[0038] また、本発明の水性エマルジョンには、濡れ剤、消泡剤、防腐剤を含んでいてもよい。

更に、本発明の離型剤には、成型タイヤからタイヤブラダーの脱離時にタイヤとの滑り性を向上させるために、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、マイカ、セリサイト、カーボンブラック等の無機粉体を含んでいてもよい。

[0039] 本発明は、タイヤブラダーに、上記の第一の態様の離型剤又は第二の態様の離型剤が塗布される。

本発明に使用されるタイヤブラダーは、ブチルゴムを主成分とし、好ましくはハロゲン化ブチルゴム及び／又はクロロプレンを配合した組成物であるが、酸化亜鉛を含有していることが必要である。酸化亜鉛は、成分（A）の分子鎖末端にカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンに該カルボキシ基と反応し、これによりタイヤブラダー表面へのオルガノポリシロキサンの密着性がよくなり、繰り返し離型性能が向上する。

上記ゴム成分の他に、例えばカーボンブラック等の充填剤、樹脂、ひまし油、加硫促進剤等を目的に応じて適宜配合することができる。酸化亜鉛は上記ゴム成分100質量部に対して、0.1～10質量部配合されていてもよく、3～5質量部配合されていることが好ましい。

[0040] 第一の態様の離型剤又は第二の態様の離型剤をスプレー、ディッピング、刷毛塗りなどの方法によりタイヤブラダー表面に塗布した後、80～250℃の温度で数十分～数時間加熱する。加熱温度が低いと成分（A）のオルガノポリシロキサンの酸化亜鉛との反応性が低下するし、温度が高いとタイヤブラダーが劣化する。好ましくは、100～200℃である。

[0041] この場合、離型剤の塗布量は特に制限されないが、上記（A）成分のオルガノポリシロキサンが0.5～20g/m²、特に1.0～10g/m²となるように塗布することが好ましい。

[0042] 本発明は、上記のようにして離型剤を塗布したタイヤブラダーを用いて空気タイヤを成型する。金型にグリーンタイヤを入れ、その内側に離型剤を塗

布したタイヤブラダーを挿入し、このタイヤブラダー内部に高温高压の気体、例えば150～200℃、圧力1～3MPa程度の水蒸気を導入してグリーンタイヤを金型に押し付け、数分～数時間程度を要してタイヤの成型加硫を行う。その後、金型からブラダーと成型加硫されたタイヤを取り外す。再び金型にグリーンタイヤを入れ、その内側にタイヤブラダーを挿入して同様の操作を繰り返す。

実施例

[0043] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記例で特に断らない限り、％は質量％を示す。

[0044] [酸化亜鉛が配合されたブチルゴムへの密着性の評価]

酸化亜鉛が配合された厚さ2mmのブチルゴムシートに、オルガノポリシロキサン又はオルガノポリシロキサンのエマルジョンを浸み込ませたガーゼで、オルガノポリシロキサン又はオルガノポリシロキサンのエマルジョンを塗布し、150℃に設定した恒温槽に入れ、50分間加熱した。ゴムシートを1-ブタノールに10分間浸漬し、更にオルガノポリシロキサン又はオルガノポリシロキサンのエマルジョンを塗布した面を1-ブタノールを浸み込ませたガーゼにて拭き取った。24時間風乾後、蛍光X線分析装置を用いて、ブチルゴムシート上に残っているオルガノポリシロキサン量を測定した。

[0045] [タイヤブラダーの離型性のテスト]

試験は加硫ブラダーのスラブゴム（加硫済み）にオルガノポリシロキサン又はオルガノポリシロキサンのエマルジョンを塗布し、ブタノールで洗い流したものをタイヤインナーライナー（未加硫）に貼り合わせ、190℃×15分プレス架橋を繰り返した。10回以上上記を実施した後の引きはがす際の抗力を確認した。

○ △ ×

← 離型性良

離型性悪 →

[0046] [実施例1]

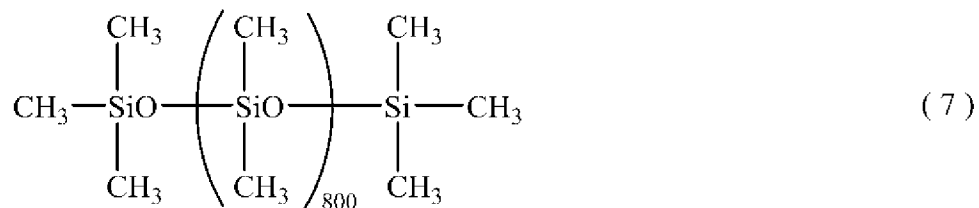
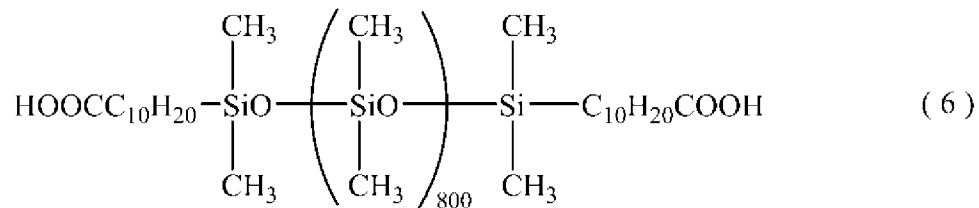
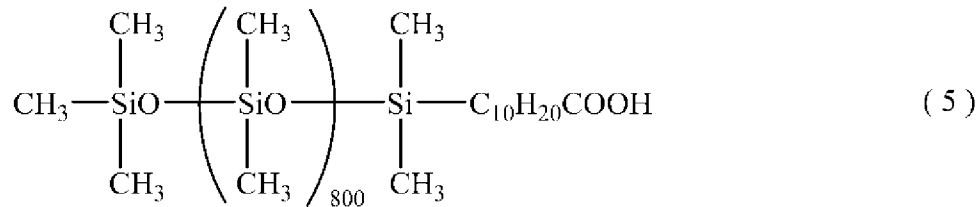
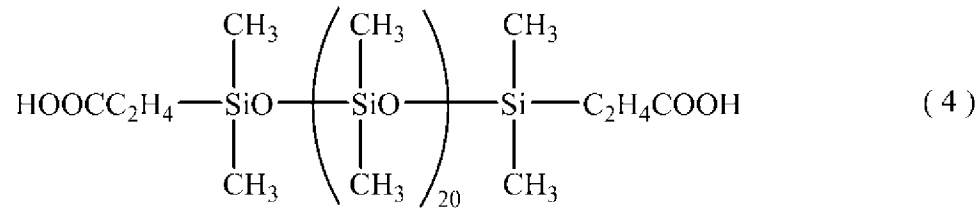
下記平均式（４）で示される粘度が $126\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ基が 880 g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサンを用意した。

下記平均式（５）で示される分子鎖片末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、下記平均式（６）で示される分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、下記平均式（７）で示されるジメチルポリシロキサンが質量比 $5 : 2.5 : 2.5$ の組成で、粘度が $34,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ基が $59,600\text{ g/mol}$ のオルガノポリシロキサンの混合物を用意した。

平均式（４）のオルガノポリシロキサン 300 g と平均式（５）、平均式（６）、平均式（７）のオルガノポリシロキサン混合物 200 g を混合し、これを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表１に示す。

[0047]

[化4]



[0048] [実施例 2]

前記平均式 (4) で示される粘度が $126 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ基が 880 g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン 250 g と前記平均式 (6) で示される粘度が $66,700 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ基が $27,200 \text{ g/mol}$ の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン 250 g を混合し、これを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表 1 に示す。

[0049] [実施例 3]

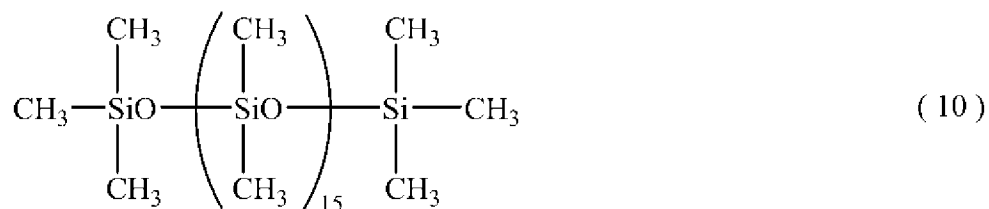
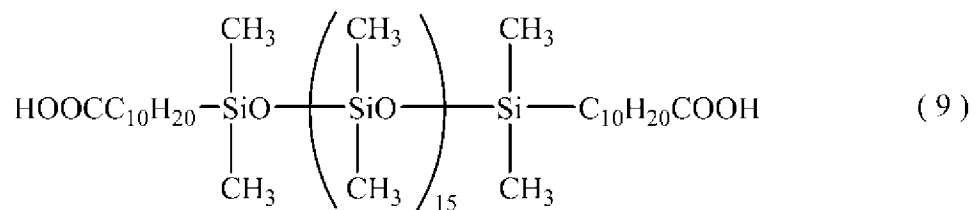
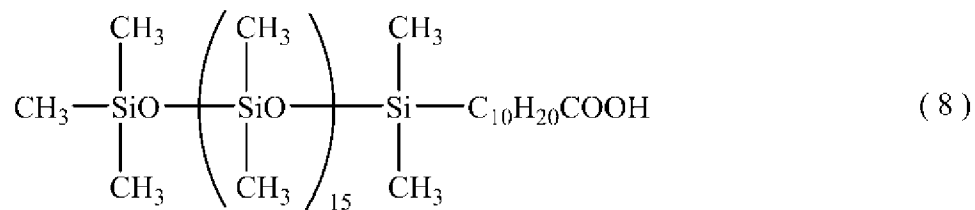
下記平均式 (8) で示される分子鎖片末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、下記平均式 (9) で示される分子鎖両末端にカルボキ

シ基を含有したオルガノポリシロキサン、下記平均式（１０）で示されるジメチルポリシロキサンが質量比５：２．５：２．５の組成で、粘度が６０ mm²/s、カルボキシ基が１，４４０ g/molのオルガノポリシロキサンの混合物を用意した。

前記平均式（６）で示される粘度が６６，７００ mm²/s、カルボキシ基が２７，２００ g/molの分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサンを用意した。

平均式（８）、平均式（９）、平均式（１０）のオルガノポリシロキサン混合物３５０ gと平均式（６）のオルガノポリシロキサン１５０ gを混合溶解し、これを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表１に示す。

[0050] [化5]



[0051] [実施例４]

前記平均式（４）で示される粘度が１２６ mm²/s、カルボキシ基が８８０ g/molの分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン６０ gを容量３００ミリリットルのガラスビーカーに仕込んだ。前記平

均式（５）で示される分子鎖片末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式（６）で示される分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式（７）で示されるジメチルポリシロキサンが質量比５：２．５：２．５の組成で、粘度が３４，０００ mm^2/s 、カルボキシ基が５９，６００ g/mol のオルガノポリシロキサンの混合物４０ g を加え、ホモキサーを用いて２，０００ rpm の回転数で混合した。次いで、エチレンオキサイド付加モル数＝８モルのポリオキシエチレンアルキルエーテル（商品名：エマルゲン１１０８、花王（株）製）９ g とエチレンオキサイド付加モル数＝５０モルのポリオキシエチレンアルキルエーテルの６０％水溶液（商品名：エマルゲン１１５０Ｓ－６０、花王（株）製）２ g 、及び水２７ g を加え、ホモキサーを用いて７，０００ rpm の回転数で撹拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、１５分間撹拌を継続した。次いで、２，０００ rpm で撹拌しながら水１１２ g を加え、更に１リットルのガラスビーカーに移して、カルボキシメチルセルロースナトリウム（商品名：セロゲンＦ、第一工業製薬（株）製）の２％水溶液７５０ g を加え、２，０００ rpm で撹拌し、白色エマルジョンを得た。

調製したエマルジョンを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表１に示す。

[0052] [実施例５]

前記平均式（４）で示される粘度が１２６ mm^2/s 、カルボキシ基が８８０ g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン５０ g 、及び前記平均式（６）で示される粘度が６６，７００ mm^2/s 、カルボキシ基が２７，２００ g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン５０ g を容量３００ミリリットルのガラスビーカーに仕込み、ホモキサーを用いて２，０００ rpm の回転数で混合した。次いで、エチレンオキサイド付加モル数＝８モルのポリオキシエチレンアルキルエーテル（商品名：エマルゲン１１０８、花王（株）製）９ g と

エチレンオキサイド付加モル数＝50モルのポリオキシエチレンアルキルエーテルの60%水溶液（商品名：エマルゲン1150S-60、花王（株）製）2g、及び水27gを加え、ホモキサーを用いて7,000rpmの回転数で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、15分間攪拌を継続した。次いで、2,000rpmで攪拌しながら水112gを加え、更に1リットルのガラスビーカーに移して、カルボキシメチルセルロースナトリウム（商品名：セロゲンF、第一工業製薬（株）製）の2%水溶液750gを加え、2,000rpmで攪拌し、白色エマルジョンを得た。

調製したエマルジョンを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表1に示す。

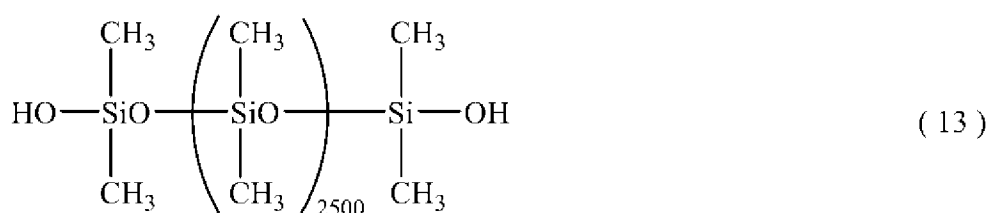
[0053] [実施例6]

前記平均式（4）で示される粘度が $126\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ基が 880 g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン60gを容量300ミリリットルのガラスビーカーに仕込んだ。前記平均式（5）で示される分子鎖片末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式（6）で示される分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式（7）で示されるジメチルポリシロキサンが質量比5：2.5：2.5の組成で、粘度が $34,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ基が $59,600\text{ g/mol}$ のオルガノポリシロキサンの混合物を40gを加え、ホモキサーを用いて2,000rpmの回転数で混合した。次いで、エチレンオキサイド付加モル数＝8モルのポリオキシエチレンアルキルエーテル（商品名：エマルゲン1108、花王（株）製）9gとエチレンオキサイド付加モル数＝50モルのポリオキシエチレンアルキルエーテルの60%水溶液（商品名：エマルゲン1150S-60、花王（株）製）2g、及び水27gを加え、ホモキサーを用いて7,000rpmの回転数で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、15分間攪拌を継続した。次いで、2,000rpmで攪拌しながら水1

12 gを加えた。更に1リットルのガラスビーカーに移して、下記平均式（13）で示される粘度が1,950,000 mm²/sのジメチルポリシロキサンを42%含有するエマルジョン5 g、カルボキシメチルセルロースナトリウム（商品名：セロゲンF、第一工業製薬（株）製）の2%水溶液745 gを加え、2,000 rpmで攪拌し、白色エマルジョンを得た。

調製したエマルジョンを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表1に示す。

[0054] [化6]



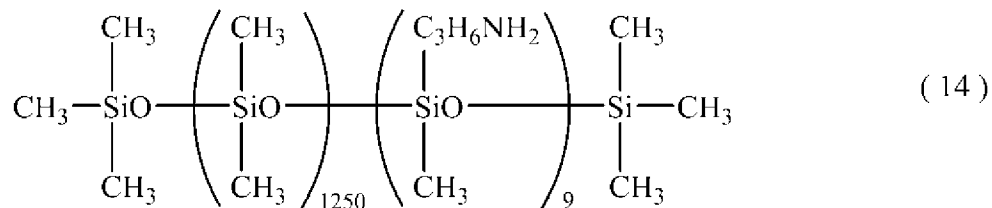
[0055] [実施例7]

前記平均式（4）で示される粘度が126 mm²/s、カルボキシ基が880 g/molの分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン67.5 gを容量300ミリリットルのガラスビーカーに仕込んだ。前記平均式（8）で示される分子鎖片末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式（9）で示される分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式（10）で示されるジメチルポリシロキサンが質量比5：2.5：2.5の組成で、粘度が60 mm²/s、カルボキシ基が1,440 g/molのオルガノポリシロキサンの混合物22.5 gを加えた。更に、下記平均式（14）で示される粘度が55,100 mm²/s、アミノ基が10,500 g/molの分子側鎖にアミノ基を含有したオルガノポリシロキサン10 gを加え、ホモキサールを用いて2,000 rpmの回転数で混合した。次いで、エチレンオキサイド付加モル数＝8モルのポリオキシエチレンアルキルエーテル（商品名：エマルゲン1108、花王（株）製）9 gとエチレンオキサイド付加モル数＝50モルのポリオキシエチレンアルキルエーテルの60%水溶液（商品名：エマルゲン

1150S-60、花王（株）製）2g、及び水27gを加え、ホモミキサーを用いて7,000rpmの回転数で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、15分間攪拌を継続した。次いで、2,000rpmで攪拌しながら水112gを加え、更に1リットルのガラスビーカーに移して、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名：メトロース90SH100000、信越化学工業（株）製）の2%水溶液320g及び水430gを加え、2,000rpmで攪拌し、白色エマルジョンを得た。

調製したエマルジョンを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表1に示す。

[0056] [化7]



[0057] [実施例8]

実施例10と同様にして得られたエマルジョン1,000gに、マイカ（商品名：タカラマイカM-101、白石カルシウム（株）製）5gを加え、ホモミキサーを用いて2,000rpmの回転数で5分間混合した。

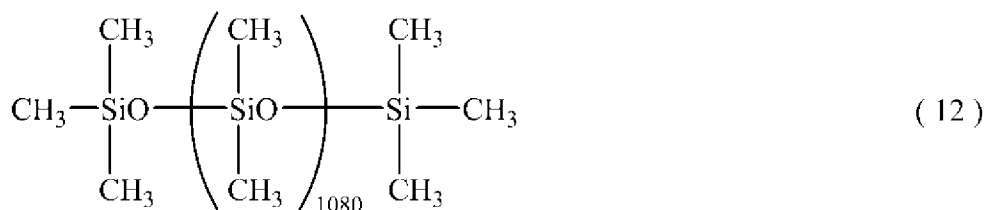
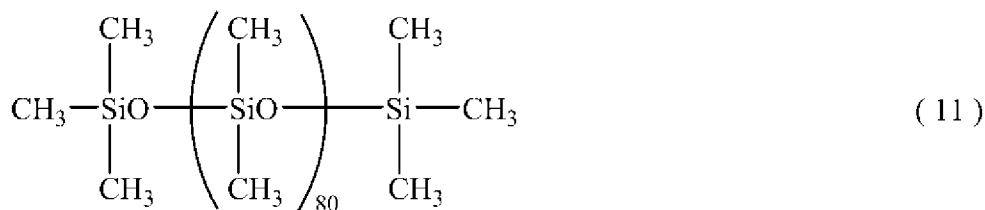
調製したエマルジョンを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表1に示す。

[0058] [比較例1]

下記平均式（11）で示される粘度が101mm²/sのジメチルポリシロキサン300gと下記平均式（12）で示される粘度が30,200mm²/sのジメチルポリシロキサン200gを混合溶解し、これを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表1に示す。

[0059]

[化8]



[0060] [比較例2]

前記平均式(11)で示される粘度が $101\text{ mm}^2/\text{s}$ のジメチルポリシロキサン60g、及び前記平均式(12)で示される粘度が $30,200\text{ mm}^2/\text{s}$ のジメチルポリシロキサン40gを容量300ミリリットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmの回転数で混合した。次いで、エチレンオキサイド付加モル数=8モルのポリオキシエチレンアルキルエーテル(商品名:エマルゲン1108、花王(株)製)9gとエチレンオキサイド付加モル数=50モルのポリオキシエチレンアルキルエーテルの60%水溶液(商品名:エマルゲン1150S-60、花王(株)製)2g、及び水10gを加え、ホモミキサーを用いて7,000rpmの回転数で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。ホモミキサーをホモディスパーに変更し、2,000rpmの回転数で、15分間攪拌した。次いで、攪拌機を再びホモミキサーに戻し、水119gを加え、2,000rpmで攪拌した。更に1リットルのガラスビーカーに移して、カルボキシメチルセルロースナトリウム(商品名:セロゲンF、第一工業製薬(株)製)の2%水溶液750gを加え、2,000rpmで攪拌し、白色エマルジョンを得た。

調製したエマルジョンを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表1に示す。

[0061] [表1]

	ブラダーゴムへの密着性の評価 (オルガノポリシロキサン量 g/m^2)	タイヤブラダーの離型性のテスト
実施例1	2. 28	○
実施例2	2. 93	△
実施例3	1. 90	○
実施例4	1. 67	○
実施例5	2. 25	△
実施例6	1. 65	○
実施例7	1. 14	○
実施例8	1. 10	○
比較例1	0. 009	×
比較例2	0. 004	×

[0062] 比較例1～2のカルボキシ基を含有しないメチルポリシロキサン及びそのエマルジョンに対し、実施例1～8のカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサン又はそれを含有するオルガノポリシロキサン混合物、及びそのエマルジョンは、塗布したブチルゴムシートをブタノールで洗い流したもののポリシロキサンの残存量が多く、また離型性が良好であった。

[0063] [実施例9]

実施例1において調製したオルガノポリシロキサン300gにトルエン700gを加え、混合溶解した。得られた溶液を、スプレーを用いて酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダー表面に塗布し、その後150℃で50分間加熱した。得られたブラダーを用いて、タイヤの加硫成型を行い、ブラダーライフを評価した。結果を表2に示す。

[0064] [実施例10]

実施例4において調製したエマルジョンを、スプレーを用いて酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダー表面に塗布し、その後150℃で50分間加熱した。得られたブラダーを用いて、タイヤの加硫成型を行い、ブラダーライフを評価した。結果を表2に示す。

[0065] [実施例11]

実施例5において調製したエマルジョンを、スプレーを用いて酸化亜鉛配

合ブチルゴム製タイヤブラダー表面に塗布し、その後150℃で50分間加熱した。得られたブラダーを用いて、タイヤの加硫成型を行い、ブラダーライフを評価した。結果を表2に示す。

[0066] [実施例12]

実施例6において調製したエマルジョンを、スプレーを用いて酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダー表面に塗布し、その後150℃で50分間加熱した。得られたブラダーを用いて、タイヤの加硫成型を行い、ブラダーライフを評価した。結果を表2に示す。

[0067] [実施例13]

実施例7において調製したエマルジョンを、スプレーを用いて酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダー表面に塗布し、その後150℃で50分間加熱した。得られたブラダーを用いて、タイヤの加硫成型を行い、ブラダーライフを評価した。結果を表2に示す。

[0068] [実施例14]

実施例8において調製したエマルジョンを、スプレーを用いて酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダー表面に塗布し、その後150℃で50分間加熱した。得られたブラダーを用いて、タイヤの加硫成型を行い、ブラダーライフを評価した。結果を表2に示す。

[0069] [比較例3]

比較例2において調製したエマルジョンを、スプレーを用いて酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダー表面に塗布し、その後150℃で50分間加熱した。得られたブラダーを用いて、タイヤの加硫成型を行い、ブラダーライフを評価した。結果を表2に示す。

[0070] [表2]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 3
ブラダーライフ	130	120	110	150	110	110	100

* 比較例3のブラダーライフを100とする。

[0071] 比較例3のカルボキシ基を含有しないメチルポリシロキサン及びそのエマ

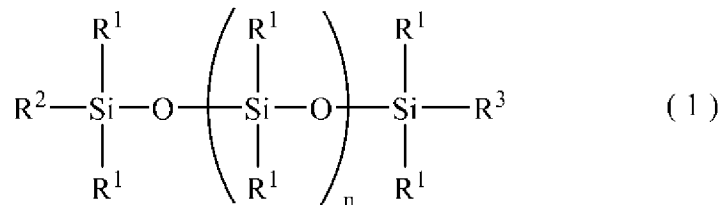
ルジョンに対し、実施例 9 ～ 14 のカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンを含有するオルガノポリシロキサン及びそのエマルジョンは、ブラダーライフが長いものであった。

請求の範囲

[請求項1] 空気タイヤ成型に際し酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダーに塗布される離型剤であって、

(A) 下記一般式 (1)

[化1]



(式中、 R^1 は R^2 以外の非置換もしくは置換の炭素原子数1～30の1価炭化水素基であり、 R^2 はカルボキシ基で置換された炭素原子数1～30の1価有機基であり、 R^3 は R^1 又は R^2 であり、 n は3～2,000の整数である。)

で示されるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンを含有してなることを特徴とするタイヤブラダー用離型剤。

[請求項2] 空気タイヤ成型に際し酸化亜鉛配合ブチルゴム製タイヤブラダーに塗布される離型剤であって、

(A) 請求項1記載の一般式(1)で示されるオルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) 界面活性剤：1～30質量部、

(C) 水：30～10,000質量部

を含有してなる水性エマルジョン組成物であるタイヤブラダー用離型剤。

[請求項3] 成分(A)の一般式(1)で示されるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンが、 n が3以上150未満の整数であるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサン(A-1)、及び n が150以上2,000以下の整数であるカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサン(A-2)を含む請求項1又は2記載のタイヤブラダー

用離型剤。

[請求項4] 成分（A－1）と成分（A－2）との配合比が質量比として95：5～10：90である請求項3記載のタイヤブラダー用離型剤。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の組成の離型剤を酸化亜鉛配合ブチルゴム製のタイヤブラダー表面に塗布した後、80～250℃の温度で加熱することを特徴とする空気タイヤ成型用タイヤブラダーの製造方法。

[請求項6] 請求項5記載の方法によって得られたタイヤブラダーを用いて成型した空気タイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C33/64(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, C10M107/50(2006.01)i, C10M173/02(2006.01)i, B29L30/00(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/36(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C33/64, C08L71/02, C08L83/04, C08L83/06, C10M107/50, C10M173/02, B29L30/00, C10N30/00, C10N40/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-158454 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), claim 1; paragraphs [0006], [0012], [0028] (Family: none)	6 1-5
X A	JP 2010-285526 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), paragraphs [0002], [0051] to [0052] (Family: none)	6 1-5
X A	JP 2011-161766 A (Bridgestone Corp.), 25 August 2011 (25.08.2011), paragraphs [0018], [0039] to [0041] (Family: none)	6 1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 April 2016 (15.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052272

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-4654 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 January 1989 (09.01.1989), page 4, lower left column, line 3 to page 4, lower right column, line 8 (Family: none)	1-5
A	JP 5-139997 A (Sagami Chemical Research Center), 08 June 1993 (08.06.1993), claim 1; paragraphs [0007] to [0011] (Family: none)	1-5
A	JP 2001-172390 A (Chisso Corp.), 26 June 2001 (26.06.2001), claim 1; paragraph [0005] & US 6576734 B1 claim 1; abstract	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C33/64(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, C10M107/50(2006.01)i, C10M173/02(2006.01)i, B29L30/00(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/36(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C33/64, C08L71/02, C08L83/04, C08L83/06, C10M107/50, C10M173/02, B29L30/00, C10N30/00, C10N40/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-158454 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 2000.06.13, [請求項1], [0006], [0012], [0028]	6
A	(ファミリーなし)	1-5
X	JP 2010-285526 A (住友ゴム工業株式会社) 2010.12.24, [0002], [0051]-[0052]	6
A	(ファミリーなし)	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

15.04.2016

国際調査報告の発送日

10.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 拓也

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

4 R

9169

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-161766 A (株式会社ブリヂストン) 2011. 08. 25, [0018], [0039]-[0041]	6
A	(ファミリーなし)	1-5
A	JP 64-4654 A (大日本印刷株式会社) 1989. 01. 09, 4 頁左下欄 3 行-4 頁右下欄 8 行 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-139997 A (財団法人相模中央化学研究所) 1993. 06. 08, [請求項 1], [0007]-[0011] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-172390 A (チッソ株式会社) 2001. 06. 26, [請求項 1], [0005] & US 6576734 B1 claim 1, Abstract	1-5