

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-142899

(P2021-142899A)

(43) 公開日 令和3年9月24日(2021.9.24)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 6 0 C 19/12 (2006.01)	B 6 0 C 19/12 A	3 D 1 3 1
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C 1/00 Z	4 H 0 1 7
C 0 9 K 3/10 (2006.01)	C 0 9 K 3/10 A	
	C 0 9 K 3/10 J	
	C 0 9 K 3/10 R	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 24 頁)		

(21) 出願番号 特願2020-43248 (P2020-43248)
 (22) 出願日 令和2年3月12日 (2020.3.12)

(71) 出願人 000006714
 横浜ゴム株式会社
 東京都港区新橋5丁目36番11号
 (74) 代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明
 (74) 代理人 100148080
 弁理士 三橋 史生
 (74) 代理人 100181179
 弁理士 町田 洋一郎
 (74) 代理人 100197295
 弁理士 武藤 三千代
 (72) 発明者 高橋 清人
 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
 式会社 平塚製造所内

最終頁に続く

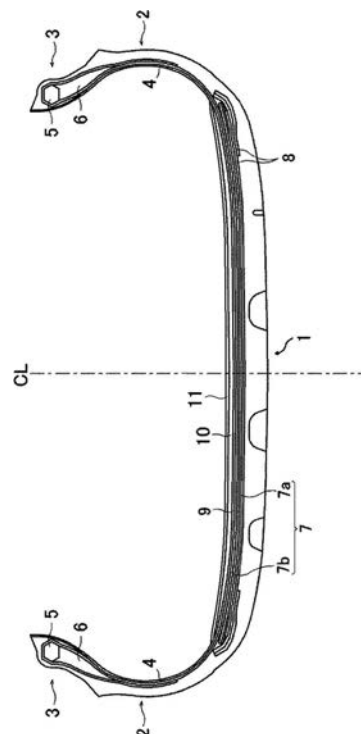
(54) 【発明の名称】 セルフシールタイヤ

(57) 【要約】

【課題】耐異物付着性、シール性及びシーリング層に対するコーティング層の接着性に優れるセルフシールタイヤの提供。

【解決手段】タイヤ内面の上にシーラント層を有し、上記シーラント層の上にコーティング層を有し、上記コーティング層が反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤とを含有する硬化性組成物で形成される、セルフシールタイヤ。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タイヤ内面の上にシーラント層を有し、前記シーラント層の上にコーティング層を有し、前記コーティング層が、反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤とを含有する硬化性組成物で形成される、セルフシールタイヤ。

【請求項 2】

前記コーティング層の厚さが、 $0.05\text{ mm} \sim 2.0\text{ mm}$ である、請求項 1 に記載のセルフシールタイヤ。

【請求項 3】

前記シーラント層と前記コーティング層との接着力が、 0.2 N/mm 以上である、請求項 1 又は 2 に記載のセルフシールタイヤ。

【請求項 4】

前記コーティング層の破断時伸びが、 10% 以上 1000% 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のセルフシールタイヤ。

【請求項 5】

前記コーティング層の軟化点が、 80 以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のセルフシールタイヤ。

【請求項 6】

前記反応性基を有する化合物が、ウレタン系化合物、エポキシ系化合物及びウレタンエポキシ系化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のセルフシールタイヤ。

【請求項 7】

前記湿気硬化型潜在性硬化剤が、オキサゾリジン系化合物、エナミン系化合物、シリルエーテル系化合物及びチオシリルエーテル系化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のセルフシールタイヤ。

【請求項 8】

前記反応性基を有する化合物が、ウレタンプレポリマーを含み、

前記ウレタンプレポリマーを構成するポリイソシアネート化合物が、芳香族系ポリイソシアネート化合物を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のセルフシールタイヤ。

【請求項 9】

前記湿気硬化型潜在性硬化剤が加水分解して、 NH_2 基、 NH 基又はヒドロキシ基を生成し、

前記加水分解によって前記湿気硬化型潜在性硬化剤から生成した、前記 NH_2 基、前記 NH 基及び前記ヒドロキシ基の合計の割合が、前記反応性基を有する化合物が有する反応性基に対して、モル比で、 $100/50 \sim 100/200$ である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のセルフシールタイヤ。

【請求項 10】

前記湿気硬化型潜在性硬化剤が、オキサゾリジン系化合物を含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のセルフシールタイヤ。

【請求項 11】

前記コーティング層のタック試験により測定した粘着力が、 $0.5 \sim 5.0\text{ kgf}$ である、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のセルフシールタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルフシールタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、タイヤ内面に密封層（所謂シーラント）を備えたタイヤ（例えば空気入りタイヤ）が知られている。このようにタイヤ内面に密封層を有するタイヤは、一般に、セルフシ

10

20

30

40

50

ールタイヤ又はシーラントタイヤと呼ばれている。本明細書において、このようなタイヤを以下セルフシールタイヤと称する。

セルフシールタイヤは、タイヤに釘等が刺さり貫通孔が生じた場合であっても、貫通孔に上記シーラントが流入して貫通孔を密封し、タイヤの内圧低下を抑制することができる。

上記シーラントは、一般的に、粘着性を有するものであり、ブチル系ゴムのようなゴム成分を含む組成物で形成されるが、上記粘着性のためにシーラントに異物が付着するという問題点があった。

【0003】

シーラント層への異物の付着等が抑制されたシーラントタイヤを提供することを目的とし、例えば特許文献1のようなシーラントタイヤが提案されている。特許文献1には、インナーライナーのタイヤ半径方向内側にシーラント層を有するシーラントタイヤであって、該シーラントタイヤが、シーラント材の表面に架橋剤が塗布された状態で、シーラント材を押圧部材によりタイヤの内周面に押圧することにより、シーラント材をタイヤの内周面に塗布する製法により製造されたものであるシーラントタイヤが記載されている（請求項1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2016-78828号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

自動車等の走行安全性を確保するために、セルフシールタイヤに要求されるシール性は、近年ますます高まっている。

【0006】

このようななか、本発明者は特許文献1を参考にして、シーラント層の上に塗布する硬化性組成物を調製しこれを評価したところ、硬化性組成物がシーラント層（若しくはコーティング層）の異物の付着を抑制できない、又はシーラント層に対するコーティング層の接着性が低い場合があることを見出した。

【0007】

そこで、本発明は、耐異物付着性、シール性、及びシーラント層に対するコーティング層の接着性に優れるセルフシール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】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、シーラント層の上に、反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤とを含有する硬化性組成物で形成されるコーティング層を設けることによって所望の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

本発明は上記知見等に基づくものであり、具体的には以下の構成により上記課題を解決するものである。

【0009】

[1] タイヤ内面の上にシーラント層を有し、上記シーラント層の上にコーティング層を有し、上記コーティング層が、反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤とを含有する硬化性組成物で形成される、セルフシールタイヤ。

[2] 上記コーティング層の厚さが、0.05mm～2.0mmである、[1]に記載のセルフシールタイヤ。

[3] 上記シーラント層と上記コーティング層との接着力が、0.2N/mm以上である、[1]又は[2]に記載のセルフシールタイヤ。

[4] 上記コーティング層の破断時伸びが、10%以上1000%以下である、[1]～[3]のいずれかに記載のセルフシールタイヤ。

10

20

30

40

50

[5] 上記コーティング層の軟化点が、80 以上である、[1] ~ [4] のいずれかに記載のセルフシールタイヤ。

[6] 上記反応性基を有する化合物が、ウレタン系化合物、エポキシ系化合物及びウレタンエポキシ系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載のセルフシールタイヤ。

[7] 上記湿気硬化型潜在性硬化剤が、オキサゾリジン系化合物、エナミン系化合物、シリルエーテル系化合物及びチオシリルエーテル系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[1] ~ [6] のいずれかに記載のセルフシールタイヤ。

[8] 上記反応性基を有する化合物が、ウレタンプレポリマーを含み、

上記ウレタンプレポリマーを構成するポリイソシアネート化合物が、芳香族系ポリイソシアネート化合物を含む、[1] ~ [7] のいずれかに記載のセルフシールタイヤ。

[9] 上記湿気硬化型潜在性硬化剤が加水分解して、NH₂基、NH基又はヒドロキシ基を生成し、

上記加水分解によって上記湿気硬化型潜在性硬化剤から生成した、上記NH₂基、上記NH基及び上記ヒドロキシ基の合計の割合が、上記反応性基を有する化合物が有する反応性基に対して、モル比で、100/50 ~ 100/200である、[1] ~ [8] のいずれかに記載のセルフシールタイヤ。

[10] 上記湿気硬化型潜在性硬化剤が、オキサゾリジン系化合物を含む、[1] ~ [9] のいずれかに記載のセルフシールタイヤ。

[11] 上記コーティング層のタック試験により測定した粘着力が、0.5 ~ 5.0 kgfである、[1] ~ [10] のいずれかに記載のセルフシールタイヤ。

【発明の効果】

【0010】

本発明のセルフシールタイヤは、耐異物付着性、シール性、及びシーラント層に対するコーティング層の接着性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明のセルフシールタイヤの一例を模式的に示す子午線断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明について以下詳細に説明する。

なお、本明細書において、(メタ)アクリレートはアクリレートまたはメタクリレートを表し、(メタ)アクリロイルはアクリロイルまたはメタクリロイルを表し、(メタ)アクリルはアクリルまたはメタクリルを表す。

また、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において使用されうる各成分は、特に断りのない限り、その成分に該当する物質をそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。成分が2種以上の物質を含む場合、成分の含有量は、2種以上の物質の合計の含有量を意味する。

本明細書において、耐異物付着性、シール性、及びシーラント層に対するコーティング層の接着性のうちの少なくとも1つがより優れることを、本発明の効果がより優れるといふことがある。

【0013】

【セルフシールタイヤ】

本発明のセルフシールタイヤ(本発明のタイヤ)は、タイヤ内面の上にシーラント層を有し、上記シーラント層の上にコーティング層を有し、上記コーティング層が、反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤とを含有する硬化性組成物で形成される、セルフシールタイヤである。

【0014】

本発明のタイヤはこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる

10

20

30

40

50

。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

セルフシールタイヤにおけるコーティング層が反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤とを含有する硬化性組成物で形成される場合、反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤とは、湿気硬化型潜在性硬化剤が湿気（例えば、セルフシールタイヤを保管する際の空気中の水分等）によって加水分解して官能基を生じ、その後、上記官能基が、上記反応性基を有する化合物が有する反応性基と反応する。

このように、反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤との反応は、経時的に徐々に進むため、反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤とを含有する硬化性組成物で形成されるコーティング層は、シーラント層の表面における粘着性を抑制しながらも、シーラント層のシール性を阻害するほど硬くならず、このような理由から、本発明のタイヤは耐異物付着性、シール性に優れると推察される。

なお、本発明に関するメカニズムは上記に限定されない。本発明の範囲内であれば、メカニズムは上記以外であってもよい。

以下、本発明のタイヤについて詳述する。

【0015】

（タイヤの基本構造）

本発明のセルフシールタイヤが有する、シーラント層及びコーティング層以外の部分（タイヤ自体）を「タイヤの基本構造」という場合がある。

上記タイヤの基本構造としては、例えば、空気入りタイヤが挙げられ、具体的には例えば、タイヤ周方向に延在して環状をなすトレッド部と、該トレッド部の両側に配置された一対のサイドウォール部と、これらサイドウォール部のタイヤ径方向内側に配置された一対のビード部とを備える空気入りタイヤが挙げられる。タイヤの基本構造は、タイヤの例えば内周面（最内層）にインナーライナー層を更に有してもよい。

本発明において、タイヤ内面は、タイヤの基本構造（タイヤ自体）の内側の表面を指す。

【0016】

本発明のセルフシールタイヤは、本発明の効果により優れるという観点から、少なくとも上記トレッド部におけるタイヤ内面（タイヤ半径方向の内側部分の表面）にシーラント層を有することが好ましい。上記トレッド部におけるシーラント層は、更にサイドウォール部のタイヤ内面の上に（上記トレッド部におけるシーラント層に連続して一体となって）存在してもよい。

また、上記シーラント層を、タイヤ内面にあるインナーライナー層の上に設けることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

上記インナーライナー層がハロゲン化ブチルゴムを含有することが好ましい。これにより、インナーライナー層とシーラント層との接着性を良好にすることができるからである。

なお、上記シーラント層を形成するために使用されるシーラント組成物については後述する。

【0017】

以下、本発明のセルフシールタイヤの構成について添付の図面を参照しながら詳細に説明する。なお本発明は添付の図面に制限されない。

図1は、本発明のセルフシールタイヤの一例を模式的に示す子午線断面図である。

図1に示すように、セルフシールタイヤは、タイヤ周方向に延在して環状をなすトレッド部1と、トレッド部1の両側に配置された一対のサイドウォール部2と、サイドウォール部2のタイヤ径方向内側に配置された一対のビード部3とを備えている。図1において、符号CLはタイヤ赤道を示す。尚、図1は子午線断面図であるため描写されないが、トレッド部1、サイドウォール部2、ビード部3は、それぞれタイヤ周方向に延在して環状を成しており、これによりタイヤのトロイダル状の基本構造が構成される。また、子午線断面図における他のタイヤ構成部材についても、特に断りがない限り、タイヤ周方向に延在して環状を成している。

【 0 0 1 8 】

図 1 の例において、左右一対のビード部 3 間にはカーカス層 4 が装架されている。カーカス層 4 は、タイヤ径方向に延びる複数本の補強コードを含み、各ビード部 3 に配置されたビードコア 5 およびビードフィラー 6 の廻りに車両内側から外側に折り返されている。ビードフィラー 6 はビードコア 5 の外周側に配置され、カーカス層の本体部と折り返し部とにより包み込まれている。

トレッド部 1 におけるカーカス層 4 の外周側には複数層のベルト層 7 (7 a , 7 b) が埋設されている。トレッド部 1 におけるベルト層 7 の外周側にはベルト補強層 8 が設けられている。図示の例では、ベルト層 7 の全幅を覆うフルカバー層とフルカバー層の更に外周側に配置されてベルト層 7 の端部のみを覆うエッジカバー層の 2 層のベルト補強層 8 が設けられている。

10

【 0 0 1 9 】

図 1 において、カーカス層 4 に沿ってタイヤの内側にインナーライナー層 9 が設けられている。インナーライナー層 9 は、タイヤ内に充填された空気等がタイヤ外に透過することを防ぐための層である。

【 0 0 2 0 】

図 1 に示すように、トレッド部 1 におけるインナーライナー層 9 のタイヤ半径方向内側 (タイヤ内面) には、シーラント層 1 0 が設けられている。シーラント層 1 0 は、上述の基本構造を有するタイヤの内表面に例えば貼付けて形成することができる。例えば釘等がトレッド部 1 に突き刺さった際に、その貫通孔にシーラント層 1 0 を構成するシーラント材が流入することにより、空気圧の減少を抑制し、走行を維持できる。

20

【 0 0 2 1 】

シーラント層 1 0 は、例えば 0 . 5 mm ~ 5 . 0 mm の厚さであることが好ましい。この程度の厚さを有することで、優れたシール性を良好に確保しながら、耐流動性 (走行中にタイヤに掛かる遠心力又は熱によってもセルフシールタイヤ内のシーラントが流動しにくく、シーラント層が形状を維持できること。以下同様) が優れる。また、シーラント層 1 0 をタイヤ内面に貼付する際の加工性も良好になる。尚、シーラント層 1 0 の厚さとは平均厚さである。

【 0 0 2 2 】

図 1 に示すように、シーラント層 1 0 の上にコーティング層 1 1 が設けられている。コーティング層は、シーラント層全体を覆うことが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。コーティング層 1 1 は、後述する、反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤とを含有する硬化性組成物で形成される。

30

【 0 0 2 3 】

< 硬化性組成物 >

本発明において、上記コーティング層は、反応性基を有する化合物と湿気硬化型潜在性硬化剤とを含有する硬化性組成物で形成される。

【 0 0 2 4 】

< 反応性基を有する化合物 >

硬化性組成物は、反応性基を有する化合物を含有する。

40

【 0 0 2 5 】

< 反応性基 >

上記反応性基を有する化合物が有する反応性基は、湿気硬化型潜在性硬化剤が湿気によって加水分解することによって生成した官能基と反応することができる。

上記反応性基を有する化合物が有する反応性基は、本発明の効果がより優れるという観点から、イソシアネート基、エポキシ基が好ましく、イソシアネート基がより好ましい。

【 0 0 2 6 】

上記反応性基を有する化合物は、本発明の効果がより優れるという観点から、ウレタン系化合物、エポキシ系化合物及びウレタンエポキシ系化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含むことが好ましく、上記の理由の他、得られるコーティング層の柔軟性に

50

優れるという観点から、ウレタン系化合物を含むことがより好ましい。

なお、上記ウレタン系化合物は、上記ウレタンエポキシ系化合物を含まない。上記エポキシ系化合物は、上記ウレタンエポキシ系化合物を含まない。

【0027】

(ウレタン系化合物)

ウレタン系化合物は、ウレタン結合及び／又はウレア結合を有する化合物であれば等に制限されない。

ウレタン系化合物は、ウレタン結合及び／又はウレア結合を1分子当たり複数有するポリウレタン系化合物を含むことが好ましい態様の1つとして挙げられる。

ウレタン系化合物は、ウレタン結合及び／又はウレア結合以外に、更にイソシアネート基を有することが好ましい。

ウレタン系化合物は、反応性基としてイソシアネート基を1分子当たり複数有するウレタン系化合物が好ましい態様として挙げられる。

ウレタン系化合物としては、具体的には例えば、ウレタンプレポリマーが挙げられる。

【0028】

(ウレタンプレポリマー)

上記ウレタン系化合物としてのウレタンプレポリマーはイソシアネート基を有するウレタン系化合物である。

ウレタンプレポリマーは、複数のイソシアネート基（好ましくは2個のイソシアネート基）を有することが好ましい態様の1つとして挙げられる。

ウレタンプレポリマーは、イソシアネート基を分子末端に有することが好ましい。

ウレタンプレポリマーとしては、従来公知のものをを用いることができる。例えば、ポリイソシアネート化合物と1分子中に2個以上の活性水素含有基を有する化合物（以下、「活性水素化合物」と略す。）とを、活性水素含有基に対してイソシアネート基が過剰となるように反応させることにより得られる反応生成物等を用いることができる。

本発明において、活性水素含有基は活性水素を含有する基を意味する。活性水素含有基としては例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、イミノ基が挙げられる。

【0029】

(ポリイソシアネート化合物)

ウレタンプレポリマーの製造の際に使用されるポリイソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基を2個以上有するものであれば特に限定されない。

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,4-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、トリジンジイソシアネート(TODI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリフェニルメタントリイソシアネートのような芳香族ポリイソシアネート化合物；

ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TM HDI)、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート(NBDI)、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(H₆ XD I)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂ MDI)のような、脂肪族（上記脂肪族は、直鎖状、分岐状及び脂環式を含む概念である）ポリイソシアネート；

これらのカルボジイミド変性ポリイソシアネートが挙げられる。

【0030】

ポリイソシアネート化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

ウレタンプレポリマーを構成しうるポリイソシアネート化合物は、本発明の効果により優れ、反応性に優れ、表面乾燥性に優れ、コーティング層の粘着性が低いという観点から、芳香族系ポリイソシアネート化合物を含むことが好ましく、MDI、TDIを含むこと

10

20

30

40

50

がより好ましく、MDIを含むことが更に好ましい。

【0031】

(活性水素化合物)

ウレタンプレポリマーの製造の際に使用される1分子中に2個以上の活性水素含有基を有する化合物(活性水素化合物)は特に限定されない。活性水素含有基としては、例えば、水酸(OH)基、アミノ基、イミノ基が挙げられる。

【0032】

上記活性水素化合物としては、例えば、1分子中に2個以上の水酸(OH)基を有するポリオール化合物、1分子中に2個以上のアミノ基および/またはイミノ基を有するポリアミン化合物等が好適に挙げられる。中でも、本発明の効果により優れ、耐劣化性に優れるという観点から、ポリオール化合物を含むことが好ましい。

10

【0033】

上記ポリオール化合物は、OH基を2個以上有する化合物であれば特に限定されない。ポリオール化合物の具体例としては、ポリエーテルポリオール；ポリエステルポリオール；(メタ)アクリルポリオール；ポリブタジエンポリオール、水素添加されたポリブタジエンポリオール；低分子多価アルコール類；これらの混合ポリオールが挙げられる。

なかでも、本発明の効果(特にシーリング層に対するコーティング層の接着性)により優れる理由から、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールを含むことがより好ましく、ポリエーテルポリオールを含むことが更に好ましい。

20

【0034】

ポリエーテルポリオールは、主鎖としてポリエーテルを有し、ヒドロキシ基を2個以上有する化合物であれば特に制限されない。ポリエーテルとは、エーテル結合を2以上有する基であり、その具体例としては、例えば、構造単位- R^a -O- R^b -を合計して2個以上有する基が挙げられる。ここで、上記構造単位中、 R^a および R^b は、それぞれ独立して、炭化水素基を表す。炭化水素基は特に制限されない。例えば、炭素数1~10の直鎖状のアルキレン基が挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレンジオール(ポリエチレングリコール)、ポリオキシプロピレンジオール(ポリプロピレングリコール：PPG)、ポリオキシプロピレントリオール、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合体のポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)、ポリテトラエチレングリコール、ソルビトール系ポリオール等が挙げられる。

30

ポリエーテルポリオールは、ポリイソシアネート化合物との相溶性に優れるという観点から、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオールが好ましい。

【0035】

上記ポリオール化合物は、本発明の効果(特にシーリング層に対するコーティング層の接着性)により優れるという観点から、3官能以上のポリオール化合物を含むことが好ましく、3官能のポリオール化合物を含むことがより好ましく、3官能のポリエーテルポリオール及び/又は3官能のポリエステルポリオールを含むことが更に好ましく、3官能のポリエーテルポリオールを含むことがより更に好ましい。

40

【0036】

ウレタンプレポリマーを構成しうるポリオール化合物(例えばポリエーテルポリオール)の重量平均分子量は、本発明の効果(特に、耐異物付着性及び/又はシーリング層に対するコーティング層の接着性)により優れ、ポリイソシアネート化合物との反応によって得られるウレタンプレポリマーの粘度が常温において適度な流動性を有するという観点から、1000~10000であることが好ましく、3000~8000がより好ましい。本発明において上記重量平均分子量は、GPC法(溶媒：テトラヒドロフラン(THF))により得られたポリスチレン換算値である。

活性水素化合物はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0037】

50

ウレタンプレポリマーは、本発明の効果により優れ、反応性、表面乾燥性に優れるという観点から、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物との反応物であるウレタンプレポリマーを含むことが好ましく、芳香族ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とのウレタンプレポリマーを含むことがより好ましく、TDI又はMDIとポリエーテルポリオールとのウレタンプレポリマーを含むことが更に好まし、MDIとポリエーテルポリオールとのウレタンプレポリマーを含むことがより更に好ましい。

【0038】

ウレタンプレポリマーが有するイソシアネート基の含有量（ウレタンプレポリマーのイソシアネート基含有量）は、本発明の効果により優れるという観点から、ウレタンプレポリマー全量中の0.5～10質量%であることが好ましく、1.0～5.0質量%がより好ましい。

10

ウレタンプレポリマーはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0039】

ウレタンプレポリマーの製造方法は特に制限されない。例えば、活性水素化合物が有する活性水素含有基（例えばヒドロキシ基）1モルに対し、過剰量のイソシアネート基が反応するようにポリイソシアネート化合物を使用し、これらを混合して反応させることによってウレタンプレポリマーを製造することができる。

活性水素化合物が有する活性水素含有基に対する、ポリイソシアネート化合物が有するイソシアネート基のモル比（インデックスともいう。活性水素含有基がヒドロキシ基である場合、NCO/OHと表される。）は、本発明の効果により優れ、耐劣化性に優れるという観点から、1.5～2.5が好ましく、1.8～2.2がより好ましい。

20

【0040】

（エポキシ系化合物）

エポキシ系化合物は、反応性基としてエポキシ基を1分子当たり複数有する化合物であれば特に制限されない。

例えば、エポキシ樹脂が挙げられる。具体的には例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAF型、ビスフェニル型等のビスフェニル基を有するエポキシ化合物や、ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型のエポキシ化合物や、ナフタレン環を有するエポキシ化合物や、フルオレン基を有するエポキシ化合物等の二官能型のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型等の3官能以上のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；ダイマー酸等の合成脂肪酸のグリシジルエステル系エポキシ樹脂；N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（TGDDM）、テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン（TGDDS）、テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン（TGMXDA）、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、N,N-ジグリシジルアニリン、テトラグリシジル1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン（TG1,3-BAC）、トリグリシジルイソシアヌレート（TGIC）等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂等が挙げられる。

30

40

上記エポキシ樹脂の分子量は特に制限されない。

【0041】

（ウレタンエポキシ系化合物）

ウレタンエポキシ系化合物は、ウレタン結合及び/又はウレア結合と、反応性基としてのエポキシ基を有する化合物であれば特に制限されない。

上記ウレタン結合、ウレア結合、及びエポキシ基のうちの任意の2つの組合せ（例えばウレタン結合とエポキシ基）において、両者は有機基を介して結合することができる。上記有機基は特に制限されない。

上記反応性基を有する化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上を組合せて使用するこ

50

とができる。

【 0 0 4 2 】

< 湿気硬化型潜在性硬化剤 >

上記硬化性組成物は、湿気硬化型潜在性硬化剤を含有する。

上記湿気硬化型潜在性硬化剤は、湿気（例えば、空気中の水分）によって加水分解して、官能基を生成することができる。

上記湿気硬化型潜在性硬化剤が加水分解して生成した官能基は、上記反応性基を有する化合物が有する反応性基と反応することができる。

上記湿気硬化型潜在性硬化剤が加水分解して生成した官能基は、本発明の効果により優れるという観点から、 NH_2 基、 NH 基、ヒドロキシ基が好ましく、 NH 基、ヒドロキシ基がより好ましい。

なお、上記湿気硬化型潜在性硬化剤（例えば後述するオキサゾリジン系化合物）は、加水分解する前の状態で、加水分解して官能基を生成しうる基とは別の置換基を更に有していてもよい。上記置換基としては、例えば、ヒドロキシ基等が挙げられる。なお上記別の置換基（上記湿気硬化型潜在性硬化剤が加水分解する前の状態で有する、上記ヒドロキシ基等のような置換基）は、湿気硬化型潜在性硬化剤が加水分解することによって生成する官能基ではない。

【 0 0 4 3 】

上記湿気硬化型潜在性硬化剤は、湿気によって加水分解した後、複数の化合物に分解してもよい。上記分解した化合物のいずれが上記官能基を有してもよい。

【 0 0 4 4 】

上記湿気硬化型潜在性硬化剤は、本発明の効果により優れるという観点から、オキサゾリジン系化合物、エナミン系化合物、シリルエーテル系化合物及びチオシリルエーテル系化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましい。

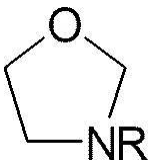
【 0 0 4 5 】

（オキサゾリジン系化合物）

オキサゾリジン系化合物は、分子内にオキサゾリジン環を有する化合物である。

オキサゾリジン環としては、例えば、下記式で表される構造が挙げられる。なお、下記構造は、オキサゾリジン系化合物におけるオキサゾリジン環の部分のみを表す。

【化 1】



上記構造において、 R は水素原子、又はヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。 R は本発明の効果により優れるという観点からヘテロ原子を有してもよい炭化水素基が好ましい。

上記 R としての炭化水素基は特に制限されない。例えば、脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐状若しくは環状の概念を含む）、芳香族炭化水素基又はこれらの組合せが挙げられる。

上記炭化水素基が有してもよいヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられる。上記ヘテロ原子は、種類の異なるヘテロ原子、水素原子又は炭素原子と結合して置換基を形成してもよい。上記置換基としては、例えば、ヒドロキシ基が挙げられる。

上記 R としては、例えば、無置換の炭化水素基、ヒドロキシ基を有する脂肪族炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

上記オキサゾリジン環の５員環を形成する炭素原子に、炭化水素基が結合してもよい。上記炭化水素基は特に制限されない。例えば、脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐状若しく

は環状の概念を含む)、芳香族炭化水素基又はこれらの組合せが挙げられる。上記炭化水素基は、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子のようなヘテロ原子を有してもよい。上記オキサゾリジン環において、酸素原子と窒素原子の間に 1 個だけ存在する炭素原子(オキサゾリジン環の 2 位)に、上記炭化水素基が結合することが好ましい態様として挙げられる。

【0047】

オキサゾリジン系化合物は、分子内にオキサゾリジン環を 1 個又は複数個有する化合物であれば特に限定されない。

上記オキサゾリジン環が加水分解することによって、 $\text{NHR} - \text{C} - \text{C} - \text{OH}$ (上記 R は上記オキサゾリジン環を表す構造式中の R と同様である。)と、アルデヒド基を有するアルデヒド系化合物とが生成する。

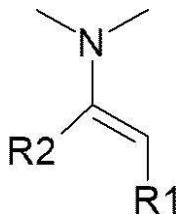
上記 $\text{NHR} - \text{C} - \text{C} - \text{OH}$ が有しうる、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{NH}_2$ と $-\text{OH}$ とが、湿気硬化型潜在性硬化剤が加水分解して生成した、 NH_2 基、 NH 基又はヒドロキシ基に該当する。

【0048】

(エナミン系化合物)

エナミン系化合物としては、例えば、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。

【化2】



(1)

【0049】

式(1)中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表す。上記炭化水素基は特に制限されない。

なお、式(1)中の窒素原子には、メチル基が 2 個結合する。

【0050】

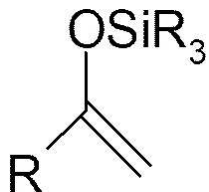
上記式(1)で表される化合物が加水分解すると、 $\text{Me} - \text{NH} - \text{Me}$ と、 $\text{R}_2 - \text{C}(\text{OH}) = \text{C}(\text{H})\text{R}_1$ 又は $\text{R}_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{OH})\text{R}_1$ とに分解する。

【0051】

(シリルエーテル系化合物)

シリルエーテル系化合物としては、例えば、下記式(2)で表される化合物が挙げられる。

【化3】



(2)

【0052】

式(2)中、 R は、それぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表す。上記炭化水素基は特に制限されない。なお、式(2)中の「 R_3 」は R がケイ素原子に 3 個結合することを表す。

【0053】

上記式(2)で表される化合物が加水分解すると、 HO-SiR_3 と、 $\text{C(OH)R}=\text{CH}_2$ 又は $\text{C(H)R}=\text{CH(OH)}$ とに分解する。

【0054】

(チオシリルエーテル系化合物)

チオシリルエーテル系化合物としては、例えば、式(3): $\text{R}_3\text{Si-S-C(R)}=\text{CH}_2$ で表される化合物が挙げられる。

式(3)中、Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表す。上記炭化水素基は特に制限されない。なお、式(3)中の「 R_3 」はRがケイ素原子に3個結合することを表す。

【0055】

上記式(3)で表される化合物が加水分解すると、 HS-SiR_3 と、 $\text{C(OH)R}=\text{CH}_2$ 又は $\text{C(H)R}=\text{CH(OH)}$ とに分解する。

【0056】

湿気硬化型潜在性硬化剤は、本発明の効果により優れ、耐劣化性に優れ、劣化試験後であっても優れたシール性を確保できるという観点から、オキサゾリジン系化合物を含むことが好ましく、N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジン(1分子中にオキサゾリジン環を1個有する)及び/又は1分子中にオキサゾリジン環を複数有する化合物を含むことがより好ましい。

【0057】

上記N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジン又は1分子中にオキサゾリジン環を複数有する化合物は加水分解すること(オキサゾリジン環の加水分解)によって、NH基及びヒドロキシ基を生成することが好ましい。

なお、N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンは、加水分解する前の状態で、オキサゾリジン環の窒素原子に結合するアルキレン基にヒドロキシ基を有するが、上記ヒドロキシ基は、加水分解後に生成する官能基には含まれない。

【0058】

上記N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンは、本発明の効果により優れ、耐劣化性に優れ、劣化試験後であっても優れたシール性を確保できるという観点から、オキサゾリジン環における2位(酸素原子と窒素原子の間の1つだけの炭素原子)に上述した炭化水素基を有することが好ましい。

【0059】

上記N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンとしては、例えば、2-イソプロピル-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン、3-(2-ヒドロキシエチル)-2-(1-メチルブチル)オキサゾリジン、2-フェニル-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン、2-(p-メトキシフェニル)-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン、2-(1-メチルブチル)-3-(2-ヒドロキシプロピル)-5-メチルオキサゾリジン等が挙げられる。

【0060】

上記1分子中にオキサゾリジン環を複数有する化合物は、本発明の効果により優れ、コーティング層の粘着性を低くできるという観点から、1分子中にオキサゾリジン環を2個有することが好ましい。

【0061】

上記1分子中にオキサゾリジン環を複数有する化合物は、ポリイソシアネート化合物と、N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンとの反応物が好ましい。

上記ポリイソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基を2個以上有するものであれば特に限定されない。具体的には例えば、上記ウレタンプレポリマーの製造の際に使用される上記ポリイソシアネート化合物と同様のものが挙げられる。なかでも、本発明の効果により優れるという観点から、芳香族ジイソシアネート化合物が好ましく、キシレンジイソシアネートがより好ましい。

上記1分子中にオキサゾリジン環を複数有する化合物を製造する際に使用されるN-ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシアルキルオキサゾリジン、上記湿気硬化型潜在性硬化剤としての上記 N - ヒドロキシアルキルオキサゾリジンと同様のものが挙げられる。なかでも、本発明の効果により優れるという観点から、3 - ヒドロキシアルキル - 2 - アルキルオキサゾリジンが好ましく、3 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - (1 - メチルブチル) オキサゾリジンがより好ましい。

上記 1 分子中にオキサゾリジン環を複数有する化合物は、本発明の効果により優れ、コーティング層の粘着性を低くできるという観点から、3 - ヒドロキシアルキル - 2 - アルキルオキサゾリジンと芳香族ジイソシアネート化合物とをモル比 2 : 1 (= 3 - ヒドロキシアルキル - 2 - アルキルオキサゾリジン : 芳香族ジイソシアネート化合物) で反応させたオキサゾリジン付加物が好ましく、3 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - (1 - メチルブチル) オキサゾリジンとキシリレンジイソシアネート (XDI) とをモル比 2 : 1 で反応させたオキサゾリジン付加物がより好ましい。

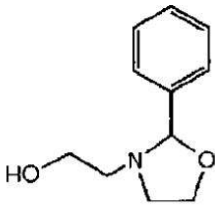
10

【0062】

上記オキサゾリジン系化合物は、なかでも、本発明の効果により優れ、保管性と反応性のバランスが優れ、コーティング層の粘着性を低くできるという観点から、2 - フェニル - 3 - (2 - ヒドロキシエチル) オキサゾリジン (下記構造) 及び / 又は上記オキサゾリジン付加物を含むことが好ましい。

【0063】

【化 4】



20

【0064】

上記湿気硬化型潜在性硬化剤が加水分解後に NH_2 基、 NH 基又はヒドロキシ基を生成する場合、加水分解によって上記湿気硬化型潜在性硬化剤から (新たに) 生成した、上記 NH_2 基、上記 NH 基及び上記ヒドロキシ基の合計の割合が、本発明の効果により優れ、耐劣化性 (耐候性)、シーラント層との接着性に優れるという観点から、上記反応性基を有する化合物が有する反応性基に対して、モル比 (反応性基を有する化合物が有する反応性基 / 加水分解によって湿気硬化型潜在性硬化剤から生成した、 NH_2 基、 NH 基及びヒドロキシ基の合計) で、100 / 50 ~ 100 / 200 であることが好ましく、100 / 80 ~ 100 / 120 がより好ましい。なお、上記 NH_2 基等の合計の割合について、「上記反応性基を有する化合物が有する反応性基に対して」のため、上記モル比 (分子 / 分母) の分子において、反応性基を有する化合物が有する反応性基の量を「100」で表している。

30

【0065】

なお、上記湿気硬化型潜在性硬化剤が加水分解前の状態で、上記置換基を有する場合 (例えば、上記湿気硬化型潜在性硬化剤が N - ヒドロキシアルキルオキサゾリジンである場合)、上記湿気硬化型潜在性硬化剤が加水分解前の状態で有する上記置換基 (上記 N - ヒドロキシアルキルオキサゾリジンの場合、加水分解する前の状態で、オキサゾリジン環の窒素原子に結合するアルキレン基が有するヒドロキシ基が「加水分解前の状態で有する置換基」に当たる。オキサゾリジン環は除かれる。) のモル数は、上記モル比 (分子 / 分母) の分母 (加水分解によって湿気硬化型潜在性硬化剤から生成した、 NH_2 基、 NH 基及びヒドロキシ基の合計) に加算されない。

40

【0066】

なお、加水分解によって湿気硬化型潜在性硬化剤から生成した化合物がシラノール基を有する場合 (例えばシリルエーテル系化合物が加水分解して生じる HO-SiR_3)、上記シラノール基の OH 基は、上記モル比 (分子 / 分母) の分母に加算されない。

50

【 0 0 6 7 】

(他の任意成分)

上記硬化性組成物は、上記成分以外に、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、充填剤（例えば、カーボンブラック、炭酸カルシウム）、硬化触媒、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料（染料）、接着付与剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、界面活性剤、分散剤、脱水剤、帯電防止剤などの各種添加剤等を更に含有することができる。

【 0 0 6 8 】

(製造方法)

上記硬化性組成物は、上記反応性基を有する化合物、上記湿気硬化型潜在性硬化剤、必要に応じて使用することができる上記添加剤を混合することによって製造することができる。

10

【 0 0 6 9 】

<シーラント組成物>

本発明において、シーラント層を形成するために使用されるシーラント組成物は特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

【 0 0 7 0 】

上記シーラント組成物としては、例えば、ゴム成分を含有することが好ましい態様として挙げられる。上記ゴム成分としては、例えば、天然ゴム、ハロゲン化されていてもよいブチルゴム、スチレンブタジエンゴムが挙げられる。上記ゴム成分は、シーラント層のシール性により優れるという観点から、ハロゲン化されていてもよいブチルゴムを含むことが好ましい。

20

【 0 0 7 1 】

上記ハロゲン化されていてもよいブチルゴムとしては、例えば、非ハロゲン化ブチルゴム；塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴムのようなハロゲン化ブチルゴムが挙げられる。

上記ゴム成分は、耐流動性に優れるという観点から、非ハロゲン化ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴムを含有することが好ましく、耐流動性（特に高速走行時の耐流動性）に優れるという観点から、塩素化ブチルゴム及び／又は臭素化ブチルゴムを含有することがより好ましい。

【 0 0 7 2 】

上記ハロゲン化されていてもよいブチルゴムの含有量は、シーラント層とタイヤ内面（例えばインナーライナー層）との接着性に優れるという観点から、上記ゴム成分中の 10 質量％以上であることが好ましく、50～100 質量％がより好ましく、70～95 質量％が更に好ましい。

30

【 0 0 7 3 】

上記ゴム成分が、ハロゲン化されていてもよいブチルゴムとこれ以外のゴムとを併用する場合、上記併用は、本発明の効果により優れるという観点から、ハロゲン化されていてもよいブチルゴムと天然ゴムとの組合せが好ましく、塩素化ブチルゴム及び／又は臭素化ブチルゴムと天然ゴムとの組合せがより好ましく、塩素化ブチルゴムと臭素化ブチルゴムと天然ゴムとの組合せが更に好ましい。

40

【 0 0 7 4 】

上記シーラント組成物としては、例えば、ゴム成分 100 質量部に対して、有機過酸化物を 1～40 質量部、架橋剤を 0.1～40 質量部、架橋助剤を 1 質量部未満含有する組成物が挙げられる。なお、上記架橋剤は上記有機過酸化物を含まない。

【 0 0 7 5 】

上記架橋剤は、ゴム成分を架橋させ得る化合物であれば特に制限されない。

上記架橋剤としては、例えば、硫黄、環状スルフィド、キノンジオキシム（例えばベンゾキノンジオキシム）が挙げられる。

上記架橋剤は、シーラント層とタイヤ内面との接着力が高くなり、耐流動性に優れるという観点から、硫黄成分を含むことが好ましい。

50

【 0 0 7 6 】

上記有機過酸化物としては、例えば、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ブチルヒドロパーオキサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド等が挙げられる。特に、1分間半減期温度が100 ~ 200である有機過酸化物が好ましく、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイドが特に好ましい。

【 0 0 7 7 】

上記架橋助剤としては、例えば、加硫促進剤等、亜鉛華等が挙げられる。

上記加硫促進剤は、ゴム組成物に使用できるものであれば特に制限されない。例えば、グアニジン系、チウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、およびチアゾール系の加硫促進剤が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

上記シーラント組成物は、シーラント組成物の粘性を高めてシール性をより向上することができるという観点から、更に、液状ポリマーを含有することが好ましい。

なお、上記ゴム成分は、液状ポリマーを含まない。

上記液状ポリマーとしては、例えば、アロマオイル、ポリブテンオイル、パラフィンオイル、ポリイソブレンオイル、ポリブタジエンオイル、ポリイソブテンオイルが挙げられる。

これらの中でも、シール性により優れ、シーラント層の物性に関して温度依存性が低くなるという観点から、パラフィンオイルが好ましい。

上記液状ポリマー（例えばパラフィンオイル）の重量平均分子量は、シール性により優れ、タイヤへの移行量が少なくタイヤに与える影響が少ないという観点から、800以上であることが好ましく、1000以上3000以下がより好ましく、更に好ましくは1200以上2000以下である。

本発明において上記液状ポリマー（例えばパラフィンオイル）の重量平均分子量は、GPC法（溶媒：テトラヒドロフラン（THF））により得られたポリスチレン換算値である。

【 0 0 7 9 】

上記液状ポリマーの含有量は、シール性により優れ、シーラント層の物性に関して温度依存性が低くなり、タイヤへの移行量が少ないという観点から、上記ゴム成分100質量部に対して、50 ~ 400質量部であることが好ましく、100 ~ 300質量部がより好ましい。

【 0 0 8 0 】

〔添加剤〕

上記シーラント組成物は、本発明の目的および効果を損なわない範囲で、必要に応じて更に添加剤を含有することができる。

添加剤としては、例えば、カーボンブラックやシリカのような充填剤、顔料、ブロッキング防止剤、分散安定剤、揺変剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、補強材、難燃剤、触媒、消泡剤、増粘剤、分散剤などが挙げられる。

【 0 0 8 1 】

上記シーラント組成物は、例えば、ゴム成分、有機過酸化物、架橋剤、架橋助剤等を混合することによって製造することができる。

【 0 0 8 2 】

（セルフシールタイヤの製造方法）

セルフシールタイヤの製造方法としては、例えば、まず、加硫済みのタイヤ（例えば空気入りタイヤ）の内面に上記シーラント組成物を付与し、次いで、シーラント組成物を160 ~ 180の条件下で10分 ~ 20分加熱して、タイヤ内面にシーラント層を形成する工程1と、

10

20

30

40

50

上記工程 1 の後、タイヤ内面に形成されたシーラント層の上に上記硬化性組成物を付与する工程 2 とを有する、セルフシールタイヤの製造方法が挙げられる。

【0083】

上記工程 1 において、加硫済みのタイヤの内面に上記シーラント組成物を付与する方法は特に制限されない。例えば、上記シーラント組成物をシート状にしたものをタイヤの内面に貼り付ける方法が挙げられる。

上記工程 1 に使用される加硫済みのタイヤとしては、例えば、上記のタイヤの基本構造を有するものが挙げられる。

【0084】

上記工程 2 において、タイヤ内面に形成されたシーラント層の上に上記硬化性組成物を付与する方法は特に制限されない。例えば、塗布する方法が挙げられる。

シーラント層の上に上記硬化性組成物を付与する際、上記硬化性組成物をシーラント層の全面に付与することが好ましい。

【0085】

上記工程 2 の後、上記硬化性組成物が塗布されたタイヤを、例えば、湿気がある環境下（例えば相対湿度 30 ~ 70 % の大気中）に置くことによって上記硬化性組成物が湿気硬化すればよい。

【0086】

（コーティング層の厚さ）

本発明のセルフシールタイヤにおいて、上記コーティング層の厚さは、本発明の効果（特に、耐異物付着性、シーリング層に対するコーティング層の接着性）により優れるという観点から、0.05 mm ~ 2.0 mm が好ましく、0.2 mm ~ 0.8 mm がより好ましい。

なお、上記コーティング層の厚さの範囲は、硬化性組成物をシーラント層に付与した直後、又は硬化性組成物が硬化した後のコーティング層の厚さを表す。

【0087】

上記シーラント層と上記コーティング層との接着力は、本発明の効果により優れ、耐流動性に優れ、コーティング層が剥離しにくいという観点から、0.2 N/mm 以上であることが好ましく、0.3 ~ 1.0 N/mm がより好ましく、0.4 ~ 1.0 N/mm が更に好ましい。

上記接着力は、JIS K 6256 - 2 : 2013 に準じて 23 および 50 % RH の環境下で測定された接着強度である。

【0088】

コーティング層の破断時伸びは、走行中のタイヤの歪みに追従しやすいという観点から 10 % 以上であることが好ましく、15 % 以上がより好ましく、450 % 以上が更に好ましい。

コーティング層の破断時伸びは、コーティング層のタックを抑制し、耐異物付着性により優れるという観点から、1000 % 以下であることが好ましく、600 % 以下がより好ましく、550 % 以下が更に好ましい。

【0089】

上記コーティング層の軟化点は、本発明の効果により優れ、走行中タイヤ温度は上昇するためコーティング層の軟化を抑制し、リム等の耐汚染性に優れるという観点から、80 以上であることが好ましく、100 ~ 150 がより好ましく、110 ~ 120 が更に好ましい。

【0090】

上記コーティング層のタック試験により測定した粘着力が、本発明の効果により優れるという観点から、0.5 ~ 5.0 kgf であることが好ましく、0.8 ~ 1.2 kgf がより好ましい。

【0091】

本発明のタイヤが空気入りタイヤである場合、空気入りタイヤに充填する気体としては

10

20

30

40

50

、例えば、通常の又は酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスが挙げられる。

【実施例】

【0092】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

【0093】

<反応性基を有する化合物>

本実施例で使用された反応性基を有する化合物の詳細は以下のとおりである。

【0094】

(ウレタンプレポリマーの場合：ウレタンプレポリマーの調製)

下記第1表の「反応性基を有する化合物」欄に示す各ポリイソシアネート化合物及び各ポリオール化合物をインデックス(NCO/OH：ポリイソシアネート化合物が有するNCO基/ポリオール化合物が有するOHのモル比)となる量で使用し、これらを80の条件下で5時間反応させて、各ウレタンプレポリマーを製造した。

上記のとおり得られたウレタンポリマー1～3は、それぞれ、反応性基としてイソシアネート基を有する。

上記ウレタンポリマー1のNCO基含有量は、2.3質量%、

上記ウレタンポリマー2のNCO基含有量は、2.2質量%、

上記ウレタンポリマー3のNCO基含有量は、2.3質量%であった。

【0095】

【表1】

第1表			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
反応性基 を有する化 合物	ポリマー骨格		ウレタン系	エポキシ系	ウレタン エポキシ系	ウレタン系	ウレタン系	コーティン グ層なし	湿気硬化型潜在 性硬化剤なしのポリ (メタ) アクリ レート系化合物の コーティング層
			(ウレタンプレ ポリマー-1)			(ウレタンプレ ポリマー-2)	(ウレタンプレ ポリマー-3)		
	ポリイソシアネート化合物		TDI	-	-	MDI	HDI		
	ポリオール 化合物	番号	ポリオール1	-	-	ポリオール1	ポリオール1		
		骨格	ポリエーテル	-	-	ポリエーテル	ポリエーテル		
		重量平均分子量	5000	-	-	5000	5000		
		官能基数 (OH)	3	-	-	3	3		
インデックス (NCO/OH)		2.0	-	-	2.0	2.0			
湿気硬化型潜在性硬化剤			オキサ ゾリジン1	オキサ ゾリジン2	オキサ ゾリジン1	オキサ ゾリジン1	オキサ ゾリジン1	なし	
反応性基 (NCO基又はエポキシ基) / 官能基 (NH ₂ + NH + OH) のモル比			1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	-	
コーティング 層の物性	膜厚 (mm)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	接着性 ^{*1}		0.4	0.3	0.4	0.4	0.3	-	
	破断時伸び (%)		500	200	400	500	600	-	
	軟化点 (℃)		120	200	150	120	130	-	
セルフシー ルタイヤの 評価	シール性		○	△	○	○	○	○	
	耐異物付着性		○	○	○	○	○	×	
	コーティング層の接着性 ^{*2}		○	○	△	○	○	×	
	表面乾燥時間		○	○	○	○	△	—	
	コーティング層の粘着性		1	0.5	1.5	0.8	2.4	11.5	3.8

※接着性^{*1}：シーラント層とコーティング層との接着力を表す(単位N/mm)

※コーティング層との接着性^{*2}：走行試験後の、シーラント層に対するコーティング層の接着性

【0096】

第1表の「反応性基を有する化合物」欄に示す各ポリイソシアネート化合物及び各ポリオール化合物の詳細は以下のとおりである。

【0097】

(ポリイソシアネート化合物)

・TDI：トルエンジイソシアネート(下記構造)(市販品)

10

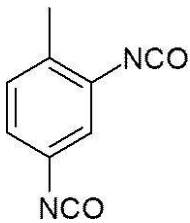
20

30

40

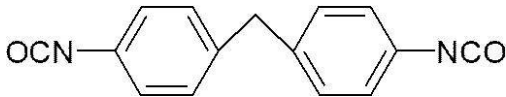
50

【化 5】



・MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート（下記構造）。商品名スミジュール 4 4 S、住化コベストロウレタン社製。

【化 6】



・HDI：ヘキサメチレンジイソシアネート（下記構造）（市販品）

【化 7】



【0098】

（ポリオール化合物）

・ポリオール 1：骨格がポリエーテルであり、重量平均分子量が 5000 であり、1 分子当たりの OH 官能基数が 3 個であるポリオール化合物。商品名 Exceno 15030、AGC 社製

【0099】

（エポキシ系化合物の場合）

実施例 2 で反応性基を有する化合物として使用されたエポキシ系化合物の詳細は以下のとおりである。

・エポキシ系化合物：エポキシ樹脂。商品名 1 液ファインシーラー、日本ペイント社製。1 分子当たりエポキシ基を複数有するエポキシ系化合物を含む。

【0100】

（ウレタンエポキシ系化合物の場合）

実施例 3 で反応性基を有する化合物として使用されたウレタンエポキシ系化合物の詳細は以下のとおりである。

・ウレタンエポキシ系化合物：商品名フロアトップ 8500、アトミック社製。上記ウレタンエポキシ系化合物は、末端にエポキシ基を有し、分子内にウレタン結合を有する。

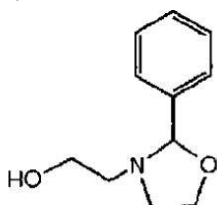
【0101】

< 湿気硬化型潜在性硬化剤 >

・オキサゾリジン 1：2 - フェニル - 3 - (2 - ヒドロキシエチル) オキサゾリジン（横浜ゴム社製）（下記構造）

【0102】

【化 8】



【0103】

・オキサゾリジン 2：3 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - (1 - メチルブチル) オキサ

10

20

30

40

50

ゾリジン（５ＢＯ、東洋合成製）とキシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）とをモル比２：１で反応させた、オキサゾリジン系化合物

【０１０４】

< 硬化性組成物の調製 >

上記の反応性基を有する化合物と、湿気硬化型潜在性硬化剤とを、第１表の「反応性基（ＮＣＯ基又はエポキシ基）／官能基（ $\text{NH}_2 + \text{NH} + \text{OH}$ ）のモル比」欄に示す量比で用いてこれらを混合して、硬化性組成物を調製した。なお、上記「官能基（ $\text{NH}_2 + \text{NH} + \text{OH}$ ）」は、加水分解によって各湿気硬化型潜在性硬化剤から生成した、 NH_2 基、 NH 基及びヒドロキシ基の合計モル数である。

【０１０５】

< < コーティング層の物性 > >

本実施例で使用されたコーティング層の物性（接着性^{*1}、破断時伸び、軟化点）を以下のとおり評価した。結果を第１表の「コーティング層の物性」欄に示す。

【０１０６】

（接着性^{*1}）

後述するシーラント組成物１を１６０ ～ １８０ の条件下で１０分～２０分加熱して、厚さ２．５ｍｍのシーラント層を作製した。

上記シーラント層の上に、浸透性の高い不織布を１枚置き、上記不織布の上から、上記のとおり製造された各コーティング剤（各ウレタンプレポリマー）を十分な量で付与して上記不織布に上記各コーティング剤を浸透させ、２３ 条件下で６０分間乾燥させて、シーラント層の上にコーティング層を形成して、接着性^{*1}の評価に使用する試験片を調製した。上記試験片が有する不織布を引張試験機のチャックで挟むことにより、引張試験を実施することが可能となる。

上記試験片を用いて、ＪＩＳ Ｋ ６２５６－２：２０１３に準じて２３ 及び５０％ＲＨの環境下で、シーラント層から不織布（コーティング層）を剥がす剥離試験を行って、シーラント層とコーティング層との接着強度（接着力、単位 N/mm ）を測定した。

上記のとおり測定された接着力を第３表の「接着性^{*1}」欄に示した。

上記接着力が大きいほど、耐流動性がより優れると考えられる。

【０１０７】

（硬化性組成物の硬化）

本実施例で使用された各硬化性組成物を２３ 、相対湿度５０％の条件下に３０分間置いて、硬化物を得た。

（破断時伸び）

上記のとおり得られた硬化物から厚さ２ｍｍのダンベル状試験片（ダンベル状３号形）に切り出し、ＪＩＳ Ｋ ６２５１：２０１７に準拠して、破断時伸び（％）を測定した。上記破断時伸びを、コーティング層の破断時伸びとした。

【０１０８】

（軟化点）

上記のとおり得られた硬化物の軟化点を、ＪＩＳ Ｋ ６２２０－１：２０１５に準拠して環球式軟化点測定装置によって測定した。上記軟化点を、コーティング層の軟化点とした。

【０１０９】

< < シーラント組成物１の調製 > >

下記第２表に示す成分を同表に示す量（質量部）で使用し、これらを混合してシーラント組成物１を調製した。

10

20

30

40

【表 2】

第 2 表 (シーラント組成物 1)		質量部
ゴム	塩素化ブチルゴム	80
	臭素化ブチルゴム	10
	天然ゴム	10
有機過酸化物	ナイパーNS	10
架橋剤	硫黄	1
加硫促進剤	ノクセラーMZ チアゾール系	0.5
液状ポリマー	パラフィンオイル	200

10

【0 1 1 0】

(シーラント組成物 1 に使用された成分)

シーラント組成物 1 に使用された各成分の詳細は以下のとおりである。

【0 1 1 1】

- ・塩素化ブチルゴム：JSR 社製、商品名 CHLOROBUTYL 1066
- ・臭素化ブチルゴム：JSR 社製、商品名 BROMOBUTYL 2244
- ・天然ゴム：RSS # 3
- ・有機過酸化物：ジベンゾイルパーオキサイド、日本油脂社製ナイパーNS。1 分間半減期温度：130 . 0 。純度 40 %。上記第 2 表の有機過酸化物の量はナイパーNS の量である。
- ・架橋剤：硫黄、細井化学工業社製小塊硫黄
- ・加硫促進剤：チアゾール系加硫促進剤、大内新興化学工業社製ノクセラーMZ
- ・液状ポリマー：パラフィンオイル。商品名ダイアナプロセス PW-380、出光興産社製。重量平均分子量 1300

20

【0 1 1 2】

<セルフシールタイヤの製造>

図 1 に示すセルフシールタイヤ (図 1 に示す基本構造としてのタイヤを有し、タイヤ内面 (トレッド部におけるインナーライナー層のタイヤ内面) の上にシーラント層を有し、シーラント層の上にコーティング層を有するセルフシールタイヤ) を以下の方法で製造した。

30

【0 1 1 3】

(シーラント層の形成)

まず、加硫済みの空気入りタイヤ (タイヤサイズ 255 / 40 R 20) の内面に上記のとおり調製したシーラント組成物 1 を貼付け、次いで、シーラント組成物 1 を 160 ~ 180 の条件下で 10 分 ~ 20 分加熱して、タイヤ内面にシーラント層を形成した。加温後のシーラント層の厚さは、2 . 5 mm であった。

40

【0 1 1 4】

(コーティング層の形成)

上記のとおり、タイヤ内面に形成されたシーラント層の上に、上記のとおり調製された各硬化性組成物を、上記シーラント層を全て覆うように塗布しコーティング層を形成して、セルフシールタイヤを製造し、その後上記セルフシールタイヤを 23 、相対湿度 50 % の条件下に 30 分間置いて、上記硬化性組成物を硬化させた。

硬化性組成物が硬化した後のコーティング層の厚さ (単位 mm) を第 1 表の「膜厚」欄に示す。

【0 1 1 5】

50

比較例 1 は、コーティング層を有さない。(シーラント層の形成)の工程までのタイヤである。

【0116】

比較例 2 は、(シーラント層の形成)の工程までのタイヤに対し、(メタ)アクリレートモノマーとして 4 - ヒドロキシブチルアクリレート(商品名 4 H B A。三菱化学社製)をシーラント層の上に塗布し、その後、上記化合物に紫外線を照射してこれを十分反応させて硬化させて、得られた、タイヤである。

比較例 2 で使用された上記硬化性組成物は、湿気硬化型潜在性硬化剤を含有しない。

上記タイヤにおいて、コーティング層はポリ(メタ)アクリレート系化合物で形成されている。

10

【0117】

<<セルフシールタイヤの評価>>

上記のとおり製造され、硬化性組成物を硬化させた後の各セルフシールタイヤ(試験タイヤ)を用いて、以下の評価を行った。結果を第 1 表に示す。

<シール性>

試験タイヤをホイールに組み付けてドラム試験機に装着し、初期空気圧を 250 kPa とし、荷重を 8.5 kN とした状態で、上記試験タイヤのトレッド部に直径 4.0 mm の釘を打ち込み、その後、上記釘を試験タイヤから抜いた。上記のように釘を抜いた後、そのまま 1 時間試験タイヤを置き、1 時間後のタイヤの空気圧を測定した。

評価結果は、上記のように釘を抜いた 1 時間後のタイヤの空気圧が、230 kPa 以上であった場合、シール性が非常に優れると評価し、これを「○」で示した。

20

上記空気圧が 200 kPa 以上 230 kPa 未満であった場合、シール性がやや優れると評価し、これを「△」で示した。

上記空気圧が 200 kPa 未満であった場合、シール性が悪いと評価し、これを「×」で示した。

【0118】

<耐異物付着性>

ピンポン玉 10 個を、上記の各セルフシールタイヤのコーティング層の上に、高さ 30 cm の位置から自由落下させ、その後、タイヤを 3 周回転させた。

上記回転後のタイヤにおいてピンポン玉の位置を確認し、タイヤ回転前におけるピンポン玉の落下位置から異なる位置に移動したピンポン玉の数を数えた。

30

タイヤ回転前におけるピンポン玉の落下位置からタイヤ回転後に異なる位置に移動したピンポン玉の数が 10 個であった場合、耐異物付着性が非常に優れると評価して、これを「○」と表示した。

上記ピンポン玉の数が 8 又は 9 個であった場合、耐異物付着性がやや優れると評価して、これを「△」と表示した。

上記ピンポン玉の数が 7 個以下であった場合、耐異物付着性が悪いと評価して、これを「×」と表示した。

【0119】

<コーティング層の接着性^{*2}>

40

本発明において、「シーラント層に対するコーティング層の接着性」を、以下のコーティング層の接着性^{*2}で評価した。

・走行試験

上記の各セルフシールタイヤ(タイヤサイズ: 255 / 40 R 20)をホイールに組み付けて、速度 200 km/h、空気圧 220 kPa、荷重 8.5 kN の条件下で 1 時間走行させる走行試験を行った。

【0120】

・コーティング層の接着性^{*2}の評価

走行後のタイヤからホイールを外して、セルフシールタイヤのコーティング層の状態を目視で確認し、シーラント層に対するコーティング層の接着性を以下の基準で評価した。

50

走行後のコーティング層がシーラント層から全く剥離しなかった（走行前のコーティング層の塗布面全体に対して、走行後のコーティング層がシーラント層から剥離した箇所が 0 %であった）場合、シーラント層に対するコーティング層の接着性が非常に優れると評価して、これを「○」と表示した。

走行前のコーティング層の塗布面全体に対して、走行後のコーティング層がシーラント層から剥離した箇所が 0 %超 5 %未満であった場合、シーラント層に対するコーティング層の接着性がやや優れると評価して、これを「△」と表示した。

走行前のコーティング層の塗布面全体に対して、走行後のコーティング層がシーラント層から剥離した箇所が 5 %以上であった場合、シーラント層に対するコーティング層の接着性が悪いと評価して、これを「×」と表示した。

10

【0121】

< 表面乾燥時間 >

タイヤのシーラント層の表面に上記各硬化性組成物を塗布後、上記タイヤを 23℃、相対湿度 50 %の条件下に置いて、ポリエチフィルムを上記硬化性組成物の表面に接触させる試験を行った。

上記各硬化性組成物の塗布から、上記フィルムに硬化性組成物が付着しなくなるまでの時間を計測した。

上記時間が 1 時間以下であった場合、表面乾燥性が非常に優れると評価し、これを「○」と表示した。

上記時間が 1 時間を超え 3 時間以内であった場合、表面乾燥性がやや優れると評価し、これを「△」と表示した。

20

上記時間が 3 時間を超えた場合、表面乾燥性が悪いと評価し、これを「×」と表示した。

【0122】

< コーティング層の粘着性 >

上記のとおり製造された各セルフシールタイヤのコーティング層について、東洋精機株式会社製 P I C M A タックテスターを使用し、25℃、相対湿度 60 %の雰囲気下で圧着速度 500 mm / 分の条件でタック試験を行い、上記のとおり製造された各セルフシールタイヤのコーティング層の粘着力を測定した（測定結果の粘着力の単位は k g f ）。

上記粘着力が 5 . 0 k g f 以下の場合、コーティング層の粘着性が低く、耐異物付着性がより優れるという観点から好ましい。

30

【0123】

第 1 表に示す結果から明らかなように、シーラント層の上にコーティング層を有さない比較例 1 は、耐異物付着性が悪かった。

湿気硬化型潜在性硬化剤を含有しない硬化性組成物で形成されたコーティング層を有する比較例 2 は、コーティング層の接着性^{*2}の評価結果、つまりシーリング層に対するコーティング層の接着性が悪かった。

【0124】

これに対して、本発明のセルフシールタイヤは耐異物付着性、シール性及びシーリング層に対するコーティング層の接着性が優れた。

40

上記のように、本発明のセルフシールタイヤは、優れたシール性を維持しつつ、耐異物付着性、及びシーリング層に対するコーティング層の接着性が優れた。

【符号の説明】

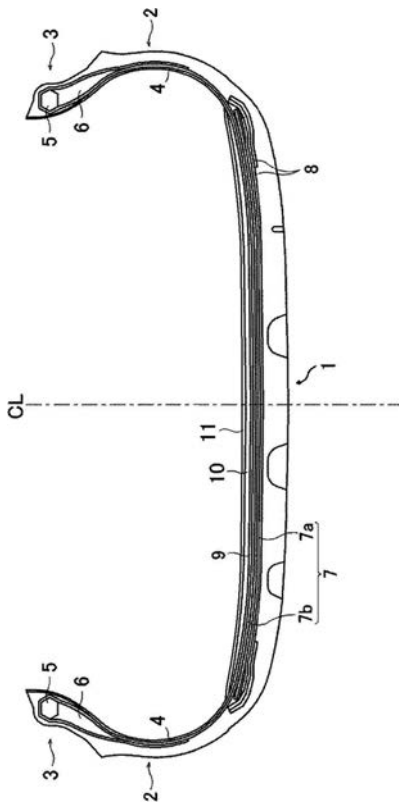
【0125】

- 1 トレッド部
- 2 サイドウォール部
- 3 ビード部
- 4 カーカス層
- 5 ビードコア
- 6 ビードフィラー

50

- 7 ベルト層
- 8 ベルト補強層
- 9 インナーライナー層
- 10 シーラント層
- 11 コーティング層
- C L タイヤ赤道

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3D131 AA28 AA60 BA08 BA18 BA20 BB01 BC24 BC36 CB11 LA13
LA28
4H017 AA02 AA03 AA31 AB03 AB07 AB08 AC16 AC17 AD03 AE01