(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
2008年1月31日 (31.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/013183 A1

(51) 国際特許分類:
B60C 5/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064527

(22) 国際出願日: 2007年7月24日 (24.07.2007)

(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2006-200904 2006年7月24日 (24.07.2006) JP
特願2007-191370 2007年7月23日 (23.07.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (**BRIDGESTONE CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋１丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 大助 (**NAKAGAWA, Daisuke**) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 野原 大輔 (**NOHARA, Daisuke**) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 加藤 大輔 (**KATOU, Daisuke**) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 高橋 祐和 (**TAKAHASHI, Yuwa**) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司, 外 (**SUGIMURA, Kenji et al.**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関３丁目２番４号 霞山ビルディング ７Ｆ Tokyo (JP).

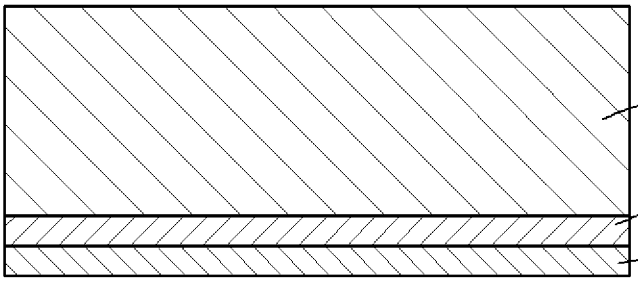
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title:** INNER LINER FOR PNEUMATIC TIRE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 空気入りタイヤ用インナーライナー及びその製造方法、並びに空気入りタイヤ



(57) **Abstract:** Disclosed is an inner liner for pneumatic tires which is obtained by joining a resin film layer (A)(9) with a rubber-like elastic layer (B)(10) through an adhesive layer (C)(11). At least the adhesive layer (C)(11) side surface of the resin film layer (A)(9) is surface-modified, and separation resistance between the resin film layer and the rubber-like elastic layer is improved. The inner liner for pneumatic tires has high breaking resistance at bending, and hardly suffers from cracks. It is preferable that at least the adhesive layer (C)(11) side surface of the resin film layer (A)(9) is subjected to surface oxidation.

(57) 要約: 本発明は、樹脂フィルム層（Ａ）（９）とゴム状弾性体層（Ｂ）（１０）とが、接着剤層（Ｃ）（１１）を介して接合されてなり、前記樹脂フィルム層（Ａ）（９）の少なくとも接着剤層（Ｃ）（１１）側の面が表面改質された、樹脂フィルム層とゴム状弾性体層との剥離抗力が改良され、屈曲時の耐破断性が高く、クラックが発生し難い空気入りタイヤ用インナーライナーを提供するものである。ここで、前記樹脂フィルム層（Ａ）（９）の少なくとも接着剤層（Ｃ）（１１）側の面に表面酸化処理が施されていることが好ましい。

WO 2008/013183 A1

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

空気入りタイヤ用インナーライナー及びその製造方法、並びに空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、空気入りタイヤ用インナーライナー及びその製造方法、並びに該インナーライナーを備えた空気入りタイヤに関し、特に屈曲時の耐破断性を高め、クラックの発生を抑制することが可能な空気入りタイヤ用インナーライナーに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、タイヤの内圧を保持するためにタイヤ内面に空気バリア層として配設されるインナーライナーには、ブチルゴムやハロゲン化ブチルゴム等を主原料とするゴム組成物が使用されている。しかしながら、これらブチル系ゴムを主原料とするゴム組成物は、空気バリア性が低いため、かかるゴム組成物をインナーライナーに使用した場合、インナーライナーの厚さを1mm前後とする必要があった。そのため、タイヤに占めるインナーライナーの重量が約5%となり、タイヤの重量を低減して自動車の燃費を向上させる上で障害となっている。

[0003] 一方、エチレン－ビニルアルコール共重合体(以下、EVOHと略記することがある)は、ガスバリア性に優れることが知られている。該EVOHは、空気透過量が上記ブチル系のインナーライナー用ゴム組成物の100分の1以下であるため、100μm以下の厚さでも、タイヤの内圧保持性を大幅に向上させることができる上、タイヤの重量を低減することが可能である。

[0004] 上記ブチル系ゴムより空気透過性の低い樹脂は数多く存在するが、空気透過性がブチル系のインナーライナーの10分の1程度の場合、100μmを超える厚さでないと、内圧保持性の改良効果が小さく、また、100μmを超える厚さの場合、タイヤの重量を低減する効果が小さく、また、タイヤ屈曲時の変形からインナーライナーが破断したり、インナーライナーにクラックが発生してしまい、バリア性を保持することが困難となる。

[0005] これに対し、上記EVOHを使用した場合、100μm以下の厚さでも使用可能であるため、タイヤ転動時の屈曲変形で破断し難く、また、クラックも生じ難くなる。そのため、空気入りタイヤの内圧保持性を改良するために、EVOHをタイヤのインナーライナーに用いることは有効であるといえる。例えば、特開2004−176048号公報には、特定のEVOHからなるインナーライナーを備えた空気入りタイヤが開示されている。

[0006] また、特開2004−176048号公報に開示のインナーライナーは、タイヤの内圧保持性を向上させるために、エラストマーからなる補助層に接着剤層を介して貼りあわせて使用することが好ましいとされている。

発明の開示

[0007] しかしながら、本発明者らが、樹脂フィルム層とゴム状弾性体層を用いた空気入りタイヤ用インナーライナーについて検討したところ、一般に樹脂フィルム層とゴム状弾性体層とは、密着性が低く、樹脂フィルム層がゴム状弾性体層から剥離し易いことが分かった。ここで、特開2004−176048号公報に開示の技術をもってしても、依然として、樹脂フィルム層とゴム状弾性体層との密着性は低く、剥離抗力には改善の余地がある。

[0008] また、特開2004−176048号公報に開示のインナーライナーは、空気入りタイヤの空気透過性を改良することができるが、かかるインナーライナーの粘着性は低く、インナーライナーの剥離抗力には改善の余地がある。

[0009] 更に、主に耐水性とゴムに対する接着性を向上させる観点から、EVOHからなるインナーライナーの外層部分に、熱可塑性ウレタン系エラストマーを配置する場合があるが、本発明者らが検討したところ、さらに特定の接着剤組成物を使用することで、良好な貼付け作業性と加熱接着後の剥離抗力を供することが可能となることが分かった。

[0010] そこで、本発明の目的は、樹脂フィルム層とゴム状弾性体層との剥離抗力が改良され、屈曲時の耐破断性が高く、クラックが発生し難い空気入りタイヤ用インナーライナーと、該インナーライナーの製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、接着剤層の粘着力を改良することで、タイヤ成型時の拡張に耐え得る耐久性を有し、加硫処理後の剥離抗力を改良することで、屈曲時の耐破断性を高め、クラッ

クの発生を抑制することが可能な空気入りタイヤ用インナーライナーと、該インナーライナーの製造方法を提供することにある。更に、本発明の他の目的は、かかるインナーライナーを備えた空気入りタイヤを提供することにある。

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、樹脂フィルム層とゴム状弾性体層とが、接着剤層を介して接合されてなる空気入りタイヤ用インナーライナーにおいて、該樹脂フィルム層の少なくとも接着剤層側の面を表面改質することで、優れた剥離抗力を有し、屈曲時の耐破断性に優れ、クラックの発生を抑えた空気入りタイヤ用インナーライナーが得られることを見出した。

[0012] また、本発明者らは、更に検討を進めた結果、樹脂フィルム層と接着剤層を有する積層体からなる空気入りタイヤ用インナーライナーにおいて、該樹脂フィルム層の少なくとも片面の表面自由エネルギーを一定値以上にすることで、タイヤ成型時の拡張に耐え得る耐久性を有し、屈曲時の耐破断性に優れ、クラックの発生を抑えたタイヤ用インナーライナーが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] 即ち、本発明の第1の空気入りタイヤ用インナーライナーは、樹脂フィルム層(A)とゴム状弾性体層(B)とが、接着剤層(C)を介して接合されてなり、

前記樹脂フィルム層(A)の少なくとも接着剤層(C)側の面が表面改質されていることを特徴とする。

[0014] 本発明の第1の空気入りタイヤ用インナーライナーは、前記樹脂フィルム層(A)の少なくとも接着剤層(C)側の面に表面酸化処理が施されていることが好ましい。また、前記表面酸化処理としては、コロナ放電処理が更に好ましい。

[0015] また、本発明の第2の空気入りタイヤ用インナーライナーは、樹脂フィルム層(A)と、該樹脂フィルム層(A)上に配設された接着剤層(C)とを備える積層体からなり、

前記樹脂フィルム層(A)の少なくとも片面の表面自由エネルギーが、50mN／m以上であることを特徴とする。

[0016] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの好適例においては、前記樹脂フィルム層(A)が、エチレン－ビニルアルコール共重合体を反応させて得られる変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層を少なくとも含む。ここで、樹脂フィルム層(A)は、上記変性ビニルアルコール共重合体(D)を含む層を少なくとも含むこと

が好ましく、更に他の層を有してもよいし、上記変性ビニルアルコール共重合体(D)を含む層のみから構成されてもよい。

[0017] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーにおいて、前記樹脂フィルム層(A)が、前記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層を少なくとも含む場合、前記エチレン－ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量は、25～50モル%であることが好ましい。また、前記エチレン－ビニルアルコール共重合体のケン化度は、90%以上であることが好ましい。更に、前記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)は、エチレン－ビニルアルコール共重合体100質量部に対し、エポキシ化合物1～50質量部を反応させたものであることが好ましい。また更に、前記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層は、前記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)からなるマトリックス中に、水酸基と反応する官能基を有し、ヤング率が500MPa以下である柔軟樹脂(E)が分散した樹脂組成物(F)からなることが好ましい。なお、ここでいうマトリックスとは連続相を意味する。

[0018] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの他の好適例において、前記樹脂フィルム層(A)は、20℃、65%RHにおける酸素透過係数が$3.0\times10^{-12}cm^3\cdot cm/cm^2\cdot sec\cdot cmHg$以下である。

[0019] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの他の好適例において、前記樹脂フィルム層(A)の厚さは100μm以下である。

[0020] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの他の好適例において、前記樹脂フィルム層(A)は架橋されている。

[0021] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーにおいて、前記樹脂フィルム層(A)が、前記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層を少なくとも含む場合、前記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)が架橋されていることが好ましい。

[0022] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーは、前記樹脂フィルム層(A)が前記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層を少なくとも含む場合、該変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層に隣接して、更にエラストマーからなる補助層(G)を一層以上備えることが好ましい。ここで、前記補助層(G)は熱

可塑性ウレタン系エラストマーを含むことが更に好ましい。また、前記補助層(G)の厚さの合計は、10～100 μmの範囲であることが更に好ましい。

[0023] 本発明の第2の空気入りタイヤ用インナーライナーの他の好適例においては、接着剤組成物(H)と有機溶媒とを含む塗工液を、少なくとも片面が表面改質された前記樹脂フィルム層(A)の表面に塗布及び乾燥して前記接着剤層(C)を形成し、更に該接着剤層(C)の表面にゴム状弾性体層(B)を貼り合わせ、加硫処理を行うことにより得られる。

[0024] 本発明の第2の空気入りタイヤ用インナーライナーの他の好適例においては、接着剤組成物(H)と有機溶媒とを含む塗工液を、ゴム状弾性体層(B)の表面に塗布及び乾燥して前記接着剤層(C)を形成し、該接着剤層(C)の表面に少なくとも片面が表面改質された前記樹脂フィルム層(A)を貼り合わせ、加硫処理を行うことにより得られる。

[0025] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの他の好適例において、前記ゴム状弾性体層(B)は、ブチルゴム及び／又はハロゲン化ブチルゴムを含む。

[0026] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの第1の製造方法は、接着剤組成物(H)と有機溶媒とを含む塗工液を、前記樹脂フィルム層(A)の表面改質された面に塗布及び乾燥して接着剤層(C)を形成し、次いで該接着剤層(C)の表面に前記ゴム状弾性体層(B)を貼り合わせ、加硫処理を行うことを特徴とする。

[0027] また、本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの第2の製造方法は、接着剤組成物(H)と有機溶媒とを含む塗工液を、前記ゴム状弾性体層(B)の表面に塗布及び乾燥して接着剤層(C)を形成し、次いで該接着剤層(C)の表面に、前記樹脂フィルム層(A)の表面改質された面を貼り合わせ、加硫処理を行うことを特徴とする。

[0028] 本発明の空気入りタイヤは、上記空気入りタイヤ用インナーライナーを用いたことを特徴とする。

[0029] 本発明によれば、少なくとも接着剤層側の面を表面改質した樹脂フィルム層を、接着剤層を介してゴム状弾性体層と貼り合わせることで、樹脂フィルム層とゴム状弾性体層との剥離抗力に優れる上、屈曲時の耐破断性が高く、クラックの発生を抑えた空気入りタイヤ用インナーライナーと、該インナーライナーの製造方法を提供することが

できる。また、少なくとも片面の表面自由エネルギーが一定値以上である樹脂フィルム層(A)と、該樹脂フィルム(A)上に配設された接着剤層(B)とを備える積層体を用いることで、タイヤ成型時の拡張に耐え得る耐久性を有し、屈曲時の耐破断性に優れ、クラックの発生を抑えた空気入りタイヤ用インナーライナーと、該インナーライナーの製造方法を提供することができる。更に、かかるインナーライナーを備えた空気入りタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明の空気入りタイヤの一例の部分断面図である。

[図2]本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの一例の部分断面図である。

[図3]本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの他の例の部分断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の第1の空気入りタイヤ用インナーライナーは、樹脂フィルム層(A)とゴム状弾性体層(B)とが、接着剤層(C)を介して接合されてなる空気入りタイヤ用インナーライナーであって、前記樹脂フィルム層(A)の少なくとも接着剤層(C)側の面が表面改質されていることを特徴とする。本発明の第1の空気入りタイヤ用インナーライナーは、樹脂フィルム層(A)の接合面が表面改質されているため、剥離抗力が大幅に向上している。また、樹脂フィルム層(A)の剥離が抑制されているため、本発明のインナーライナーは、屈曲時の耐破断性が高く、クラックの発生も抑制されている。

[0032] 本発明の第1の空気入りタイヤ用インナーライナーにおいて、上記樹脂フィルム層(A)は、該樹脂フィルム層(A)の表面に配設される接着剤層(C)との粘着性を高め、延いてはゴム状弾性体層(B)との剥離抗力を向上させるために、表面改質されることを要する。ここで、表面改質の方法としては、表面酸化処理が好ましい。そして、表面酸化処理としては、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、クロム酸処理(湿式)、火炎処理、熱風処理、オゾン、紫外線照射処理等が好適に挙げられ、これらの中でも、設備が安価であり、大気中、大気圧で実施可能であることから、コロナ放電処理が特に好ましい。なお、上記樹脂フィルム層(A)を表面改質した場合、表面改質された面は、表面自由エネルギーが高くなる。

[0033] また、本発明の第2の空気入りタイヤ用インナーライナーは、樹脂フィルム層(A)と、該樹脂フィルム層(A)上に配設された接着剤層(C)とを備える積層体からなり、該樹脂フィルム層(A)の少なくとも片面の表面自由エネルギーが50mN/m以上であることを特徴とする。ここで、本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーは、樹脂フィルム層(A)の少なくとも片面の表面自由エネルギーが50mN/m以上であるため、濡れ性が向上し、接着剤層(C)の粘着力を改良することができる。これにより、タイヤ内面のゴムとインナーライナーの剥離抗力を向上させたり、タイヤの製造工程においてインナーライナーを環状に貼り合わせた接合部(ジョイント部)のせん断粘着力を向上させることができるので、本発明の第2の空気入りタイヤ用インナーライナーは、屈曲時の耐破断性が高く、クラックの発生も抑制されている。

[0034] 本発明の第2の空気入りタイヤ用インナーライナーの樹脂フィルム層(A)においては、接着剤層(C)を形成させる側の面の表面自由エネルギーを50mN/m以上とすることで、タイヤ内面とインナーライナーの剥離抗力を向上させることができ、また、接着剤層(C)を形成させる面と反対側の面の表面自由エネルギーを50mN/m以上とすることで、インナーライナーを環状に貼り合わせた接合部のせん断粘着力を向上させることができる。以上のことから、樹脂フィルム層(A)の両面の表面自由エネルギーを50mN/m以上とすれば、両方の効果を得ることができる。

[0035] 本発明の第2の空気入りタイヤ用インナーライナーは、樹脂フィルム層(A)の少なくとも片面の表面自由エネルギーが50mN/m以上であることを要し、50〜80mN/mであることが好ましい。ここで、樹脂フィルム層(A)の表面自由エネルギーを50mN/m以上にするには、該樹脂フィルム層(A)を表面改質することが好ましく、該樹脂フィルム層(A)に表面酸化処理を施すことが更に好ましい。表面酸化処理としては、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、クロム酸処理(湿式)、火炎処理、熱風処理、オゾン、紫外線照射処理等が好適に挙げられ、これらの中でもコロナ放電処理が特に好ましい。

[0036] 上記樹脂フィルム層(A)に用いることができる樹脂としては、特に制限されるものではなく、特定の樹脂の単体であってもよいし、特定の樹脂に他の材料を分散させた複合物であってもよい。かかる複合物としては、海島構造を形成するものが好ましく、該

海島構造の海部分として、熱可塑性樹脂が好適に用いられる。また、熱可塑性樹脂は、23℃におけるヤング率が500MPaを超えることが好ましく、具体的には、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ウレタン系エラストマー、エチレン－ビニルアルコール共重合体系樹脂等が挙げられ、これらの中でもエチレン－ビニルアルコール共重合体系樹脂が好ましい。エチレン－ビニルアルコール共重合体系樹脂は、一般に空気透過量が低く、ガスバリア性が非常に高い。なお、これら熱可塑性樹脂は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0037] また、上記樹脂フィルム層(A)は、表面自由エネルギーを大きくするため、該樹脂フィルム層(A)の表面に含酸素基が存在することが好ましく、水酸基やカルボキシシル基等の官能基が存在することが更に好ましい。かかる官能基は、樹脂フィルム層(A)の濡れ性を向上させることができる。従って、上記樹脂フィルム層(A)においては、熱可塑性樹脂が、エチレン－ビニルアルコール共重合体系樹脂であることが好ましく、例えば、エチレン－ビニルアルコール共重合体に、エポキシ化合物を反応させて得られる変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)であることが更に好ましい。かかる変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)は、通常のエチレン－ビニルアルコール共重合体に比べて弾性率が低いため、屈曲時の耐破断性が高く、またクラックも発生し難い。

[0038] 従って、上記樹脂フィルム層(A)は、エチレン－ビニルアルコール共重合体を反応させて得られる変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層を少なくとも含むことが好ましい。

[0039] 上記エチレン－ビニルアルコール共重合体は、エチレン含有量が25～50モル％であることが好ましく、30～48モル％であることが更に好ましく、35～45モル％であることが一層好ましい。エチレン含有量が25モル％未満では、耐屈曲性、耐疲労性及び溶融成形性が悪化することがあり、一方、50モル％を超えると、ガスバリア性を十分に確保できないことがある。また、該エチレン－ビニルアルコール共重合体は、ケン化度が90％以上であることことが好ましく、95％以上であることが更に好ましく、99％以上であることが一層好ましい。ケン化度が90％未満では、ガスバリア性及び

成形時の熱安定性が不十分となることがある。更に、該エチレン－ビニルアルコール共重合体は、メルトフローレート（MFR）が190℃、2160g荷重下で0.1～30g／10分であることが好ましく、0.3～25g／10分であることが更に好ましい。

[0040] 本発明において、上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体（D）の製造方法は、特に限定されないが、エチレン－ビニルアルコール共重合体とエポキシ化合物とを溶液中で反応させる製造方法が好適に挙げられる。より詳しくは、エチレン－ビニルアルコール共重合体の溶液に、酸触媒又はアルカリ触媒存在下、好ましくは酸触媒存在下、エポキシ化合物を添加し、反応させることによって変性エチレン－ビニルアルコール共重合体（D）を製造することができる。反応溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。また、酸触媒としては、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸及び三フッ化ホウ素等が挙げられ、アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ナトリウムメトキシド等が挙げられる。なお、触媒量は、エチレン－ビニルアルコール共重合体100質量部に対し、0.0001～10質量部の範囲が好ましい。また、上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体（D）は、溶融成形、好ましくはTダイ法、インフレーション法等の押出成形により、好ましくは150～270℃の溶融温度でフィルムやシート等に成形され、樹脂フィルム層（A）として使用される。

[0041] 上記エチレン－ビニルアルコール共重合体に反応させるエポキシ化合物としては、一価のエポキシ化合物が好ましい。なお、変性エチレン－ビニルアルコール共重合体の製造容易性、ガスバリア性、耐屈曲性及び耐疲労性の観点から、一価のエポキシ化合物の中でも、グリシドール及びエポキシプロパンが特に好ましい。また、上記エポキシ化合物は、エチレン－ビニルアルコール共重合体100質量部に対して1～50質量部を反応させることが好ましく、2～40質量部を反応させることが更に好ましく、5～35質量部を反応させることが一層好ましい。

[0042] 上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体（D）は、架橋されていることが好ましい。変性エチレン－ビニルアルコール共重合体（D）が架橋されていないと、空気入りタイヤを製造する加硫工程において樹脂フィルム層（A）が著しく変形して不均一と

なり、インナーライナーのガスバリア性、耐屈曲性、耐疲労性が悪化することがある。なお、上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)の製造方法において、二価以上のエポキシ化合物を用いることで、変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を架橋させることができる。

[0043] 上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)は、ケン化度が90％以上であることことが好ましく、95％以上であることが更に好ましく、99％以上であることが一層好ましい。ケン化度が90％未満では、ガスバリア性及び成形時の熱安定性が不十分となることがある。また、上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)は、ガスバリア性、耐屈曲性及び耐疲労性を得る観点から、メルトフローレート(MFR)が190℃、2160g荷重下で0.1～30g／10分であることが好ましく、0.3～25g／10分であることが更に好ましく、0.5～20g／10分であることが一層好ましい。

[0044] 上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層には、変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)からなるマトリックス中に、水酸基と反応する官能基を有し、ヤング率が500MPa以下である柔軟樹脂(E)が分散した樹脂組成物(F)を用いることが好ましい。上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)からなるマトリックス中に、上記柔軟樹脂(E)を分散させると、弾性率を大幅に低下させ、屈曲時の破断やクラックの発生を抑制することができる。ここで、上記柔軟樹脂(E)は、水酸基と反応する官能基を有するため、上記マトリックス中に均一に分散するようになる。水酸基と反応する官能基としては、無水マレイン酸残基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。かかる水酸基と反応する官能基を有する柔軟樹脂(E)として、具体的には、無水マレイン酸変性水素添加スチレン－エチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体、無水マレイン酸変性超低密度ポリエチレン等が挙げられる。また、上記柔軟樹脂(E)のヤング率が500MPa以下であると、樹脂フィルム層(A)の弾性率を低下させることができ、その結果耐屈曲性を向上させることができる。

[0045] また、上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)及び柔軟樹脂(E)の合計に占める柔軟樹脂(E)の割合は、耐屈曲性及びガスバリア性を高めるという観点から、10～30質量％の範囲が好ましい。更に、上記柔軟樹脂(E)は、平均粒径が2

μm以下であることが好ましい。平均粒径が2μmを超えると、耐屈曲性を十分に改善できないおそれがあり、ガスバリア性の低下をもたらすことがある。なお、樹脂組成物(F)中の柔軟樹脂(E)の平均粒径は、例えば、サンプルを凍結し、該サンプルをミクロトームにより切片にして、透過電子顕微鏡(TEM)で観察する。

[0046] 上記樹脂フィルム層(A)は、23℃におけるヤング率が500MPaを超えていることが好ましい。

[0047] 上記樹脂フィルム層(A)は、20℃、65%RHにおける酸素透過係数が3.0×10^{-12} cm^3・cm／cm^2・sec・cmHg以下であることが好ましく、1.0×10^{-12} cm^3・cm／cm^2・sec・cmHg以下であることが更に好ましく、5.0×10^{-13} cm^3・cm／cm^2・sec・cmHg以下であることが一層好ましい。20℃、65%RHにおける酸素透過係数が3.0×10^{-12} cm^3・cm／cm^2・sec・cmHgを超えると、インナーライナーに用いる際に、タイヤの内圧保持性を高めるために、樹脂フィルム層(A)を厚くせざるを得ず、タイヤの重量を十分に低減できなくなる。

[0048] また、上記樹脂フィルム層(A)の厚さは、100μm以下であることが好ましく、より好ましくは下限が0.1μmであり、1～40μmの範囲であることが更に好ましく、5～30μmの範囲であることが一層好ましい。樹脂フィルム層(A)の厚さが100μmを超えると、インナーライナーに用いる際に、従来のブチルゴム系のインナーライナーに対して重量の低減効果が小さくなる上、耐屈曲性及び耐疲労性が低下し、タイヤ転動時の屈曲変形により破断・亀裂が生じ易く、また、亀裂が伸展し易くなるため、タイヤの内圧保持性が使用前に比べて低下することがある。一方、0.1μm未満では、ガスバリア性が不十分で、タイヤの内圧保持性を十分に確保できないことがある。

[0049] 更に、上記樹脂フィルム層(A)は、架橋されていることが好ましい。樹脂フィルム層(A)が架橋されていない場合、タイヤの加硫工程でインナーライナーが著しく変形して不均一となり、インナーライナーのガスバリア性、耐屈曲性、耐疲労性が悪化することがある。ここで、架橋方法としては、エネルギー線を照射する方法が好ましく、該エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、α線、γ線等の電離放射線が挙げられ、これらの中でも電子線が特に好ましい。電子線の照射は、樹脂フィルム層(A)をフィルムやシート等の成形体に加工した後に行うことが好ましい。ここで、電子線の線量

は、10～60Mradの範囲が好ましく、20～50Mradの範囲が更に好ましい。電子線の線量が10Mrad未満では、架橋が進み難く、一方、60Mradを超えると、成形体の劣化が進み易くなる。

[0050] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーは、樹脂フィルム層(A)に、上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を用いるのが好ましく、樹脂フィルム層(A)として、該変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層を含み多層化されたものを用いてもよい。ここで、多層化する方法としては、例えば、変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む樹脂組成物(F)と他の樹脂とを共押出する方法等が挙げられ、他の樹脂としては、熱可塑性ウレタン系エラストマー等が挙げられる。

[0051] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーにおいて、樹脂フィルム層(A)が多層化された例としては、上記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層に隣接して、更にエラストマーからなる補助層(G)を一層以上備えたものが好適に挙げられる。ここで、上記補助層(G)は、エラストマーを用いるため、変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)の水酸基と密着性が高く、剥離し難い。そのため、変性エチレン－ビニルアルコール共重合体(D)を含む層に破断・亀裂が生じても、亀裂が伸展し難いので、大きな破断及びクラックのような弊害を抑制し、タイヤの内圧保持性を十分に維持することができる。

[0052] 上記補助層(G)に用いるエラストマーとしては、耐水性及びゴムに対する密着性の観点から、熱可塑性ウレタン系エラストマーが好ましい。また、上記熱可塑性ウレタン系エラストマーを補助層(G)に用いると、補助層(G)を薄層化しつつ、亀裂の発生や伸展を抑制することができる。ここで、上記熱可塑性ウレタン系エラストマーは、ポリオールと、イソシアネート化合物と、短鎖ジオールとの反応によって得られる。ポリオール及び短鎖ジオールは、イソシアネート化合物との付加反応により、直鎖状ポリウレタンを形成する。上記ポリオールは、熱可塑性ウレタン系エラストマーにおいて柔軟な部分となり、イソシアネート化合物及び短鎖ジオールは硬い部分となる。なお、熱可塑性ウレタン系エラストマーは、原料の種類、配合量、重合条件等を変えることで、広範囲に性質を変えることができる。かかる熱可塑性ウレタン系エラストマーとしては、

ポリエーテル系ウレタン等が好適に挙げられる。

[0053] 上記補助層(G)の厚さの合計は、10〜100μmの範囲であることが好ましい。補助層の厚さが10μm未満では、補助層(G)を配設する効果が小さく、100μmを超えると、タイヤの重量を十分に低減できなくなる。

[0054] 本発明の第2の空気入りタイヤ用インナーライナーは、接着剤層(C)の樹脂フィルム層(A)側と反対側の面に、更にゴム状弾性体層(B)が配設された積層体からなることが好ましい。ここで、ゴム状弾性体層(B)を配設することで、タイヤ内面に本発明のインナーライナーを貼り付ける際の作業性が大幅に改良される。

[0055] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーがゴム状弾性体層(B)を備える場合において、上記ゴム状弾性体層(B)は、ゴム成分としてブチルゴム及び／又はハロゲン化ブチルゴムを含むことが好ましい。ここで、上記ハロゲン化ブチルゴムとしては、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム及びそれらの変性ゴム等が挙げられる。また、上記ハロゲン化ブチルゴムは、市販品を利用することができ、例えば、「Enjay Butyl HT10−66」(登録商標)[エンジェイケミカル社製，塩素化ブチルゴム]、「Bromobutyl 2255」(登録商標)[JSR(株)製，臭素化ブチルゴム]、「Bromobutyl 2244」(登録商標)[JSR(株)製，臭素化ブチルゴム]等を挙げることができる。また、塩素化又は臭素化した変性ゴムの例としては、「Expro50」(登録商標)[エクソン社製]等が挙げられる。

[0056] 上記ゴム状弾性体層(B)におけるゴム成分中のブチルゴム及び／又はハロゲン化ブチルゴムの含有率は、耐空気透過性を向上させる観点から、50質量%以上であるのが好ましく、70〜100質量%であるのが更に好ましい。ここで、上記ゴム成分としては、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムの他、ジエン系ゴムやエピクロロヒドリンゴム等を用いることができる。これらゴム成分は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0057] 上記ゴム状弾性体層(B)には、上記ゴム成分の他に、ゴム業界で通常使用される配合剤、例えば、補強性充填剤、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、ゴム用加硫促進剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸等を目的に応じて適宜配合することができる。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。

[0058] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの接着剤層(C)には、ゴム成分(I)100質量部に対し、分子中に反応部位を二つ以上有するマレイミド誘導体及びポリ-p-ジニトロソベンゼンの少なくとも一種を0.1質量部以上配合した接着剤組成物(H)を用いることが好ましい。上記接着剤組成物(H)に該マレイミド誘導体及び/又はポリ-p-ジニトロソベンゼンを用いることで、樹脂フィルム層(A)及びゴム状弾性体層(B)に対する接着剤層(C)の粘着性が向上し、樹脂フィルム層(A)とゴム状弾性体層(B)との剥離抗力を改善することができる。

[0059] 上記接着剤組成物(H)に用いるゴム成分(I)としては、クロロスルホン化ポリエチレン、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ジエン系ゴム等が挙げられ、これらの中でもクロロスルホン化ポリエチレン、並びにブチルゴム及び/又はハロゲン化ブチルゴムが好ましい。上記クロロスルホン化ポリエチレンは、塩素と亜硫酸ガスを用いてポリエチレンを塩素化及びクロロスルホン化することによって得られる飽和主鎖構造を有する合成ゴムであり、耐候性、耐オゾン性、耐熱性等に優れ、ガスバリア性も高い。また、上記クロロスルホン化ポリエチレンとしては、市販品を利用することができ、例えば、商品名「ハイパロン」[デュポン社製]等が挙げられる。更に、上記ゴム成分(I)におけるクロロスルホン化ポリエチレンの含有率は、剥離抗力を向上させる観点から、10質量%以上が好ましい。一方、ブチルゴム及びハロゲン化ブチルゴムは、上記ゴム状弾性体層(B)において説明したとおりであり、また、上記ゴム成分(I)におけるブチルゴム及び/又はハロゲン化ブチルゴムの含有率は、50質量%以上が好ましい。なお、上記ゴム成分(I)は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0060] 上記接着剤組成物(H)は、加熱処理後の剥離抗力を改良するために、架橋剤及び架橋助剤として、分子中に反応部位を二つ以上有するマレイミド誘導体及び/又はポリ-p-ジニトロソベンゼンを含み、該マレイミド誘導体としては、1,4-フェニレンジマレイミド等が挙げられ、これらの中でも1,4-フェニレンジマレイミドが好ましい。これら架橋剤及び架橋助剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。上記接着剤組成物(H)におけるマレイミド誘導体及び/又はポリ-p-ジニトロソベンゼンの配合量は、上記ゴム成分(I)100質量部に対し、0.1質量部以上が好ましし

い。上記マレイミド誘導体及び／又はポリ-p-ジニトロソベンゼンの配合量が0.1質量部未満では、加硫処理後の剥離抗力を十分に改良することができない。

[0061] 上記接着剤組成物(H)は、更にゴム用加硫促進剤、充填剤、並びに樹脂及び低分子量重合体のようなタッキファイヤー等を含有することが好ましく、また、上記成分の他に、例えば、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸等を目的に応じて適宜配合してもよい。

[0062] 本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの製造方法としては、例えば、接着剤組成物(H)を有機溶媒に分散又は溶解した塗工液を、少なくとも片面が表面改質された樹脂フィルム層(A)、好ましくは少なくとも片面に表面酸化処理が施された樹脂フィルム層(A)の表面に塗布及び乾燥して接着剤層(C)を形成し、次に、該接着剤層(C)の表面にゴム状弾性体層(B)を貼り合わせ、加硫処理を行うことにより製造する方法が挙げられる。また、本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの製造方法は、上記塗工液をゴム状弾性体層(B)の表面に塗布及び乾燥して接着剤層(C)を形成し、該接着剤層(C)の表面に、少なくとも片面が表面改質された樹脂フィルム層(A)、好ましくは少なくとも片面に表面酸化処理が施された樹脂フィルム層(A)の表面を張り合わせ、加硫処理を行ってもよい。ここで、本発明の第1の空気入りタイヤ用インナーライナーを製造するには、樹脂フィルム層(A)の少なくとも接着剤層(C)側の面が表面改質されていることを要する。なお、上記加硫処理温度は、120℃以上が好ましく、125～200℃の範囲が更に好ましく、130～180℃の範囲が一層好ましい。

[0063] 上記接着剤組成物(H)と有機溶媒との混合方法は、常法により行い、かかる方法で調製した塗工液中の接着剤組成物(H)の濃度は、5～50質量%の範囲が好ましく、10～30質量%の範囲が更に好ましい。ここで、有機溶媒としては、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、クロロホルム、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら有機溶媒は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。また、上記有機溶媒において、ヒルデブランド(Hildebrand)溶解度パラメーター(δ値)は、14～20MPa$^{1/2}$の範囲であることが好ましい。ここで、ヒルデブランド溶解度パラメーター(δ値)が、上記特定範囲内にあると、有機溶媒とゴム成分(I)との親和性

が高くなる。

[0064] 本発明の空気入りタイヤは、上述した空気入りタイヤ用インナーライナーを用いたことを特徴とする。以下に、図を参照しながら本発明の空気入りタイヤを詳細に説明する。図1は、本発明の空気入りタイヤの一例の部分断面図である。図1に示すタイヤは、一対のビード部1及び一対のサイドウォール部2と、両サイドウォール部2に連なるトレッド部3とを有し、上記一対のビード部1間にトロイド状に延在して、これら各部1，2，3を補強する一枚以上のカーカスプライからなるカーカス4を備え、更に、該カーカス4の内側のタイヤ内面にはインナーライナー5が配置されている。

[0065] 図示例のタイヤにおいて、カーカス4は、上記ビード部1内に夫々埋設した一対のビードコア6間にトロイド状に延在する本体部と、各ビードコア6の周りでタイヤ幅方向の内側から外側に向けて半径方向外方に巻上げた折り返し部とからなるが、本発明の空気入りタイヤにおいて、カーカス4のプライ数及び構造は、これに限られるものではない。

[0066] また、図示例のタイヤにおいては、上記カーカス4のクラウン部のタイヤ半径方向外側には二枚のベルト層からなるベルト7が配置されており、図示例のベルト7は、二枚のベルト層からなるが、本発明の空気入りタイヤにおいては、ベルト7を構成するベルト層の枚数はこれに限られるものではない。ここで、ベルト層は、通常、タイヤ赤道面に対して傾斜して延びるコードのゴム引き層からなり、2枚のベルト層は、該ベルト層を構成するコードが互いに赤道面を挟んで交差するように積層されてベルト7を構成する。更に、図示例のタイヤは、上記ベルト7のタイヤ半径方向外側でベルト7の全体を覆うように配置されたベルト補強層8を備えるが、本発明の空気入りタイヤは、ベルト補強層8を有していなくてもよいし、他の構造のベルト補強層を備えることもできる。ここで、ベルト補強層8は、通常、タイヤ周方向に対し実質的に平行に配列したコードのゴム引き層からなる。

[0067] なお、図示例のタイヤにおいて、インナーライナー5には、上述したインナーライナーが適用される。以下に、図を参照しながら、上記空気入りタイヤに用いる本発明のインナーライナーについて詳細に説明する。図2は、本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの一例の部分断面図である。図2に示すインナーライナーは、樹脂フィ

ルム層(A)9と、ゴム状弾性体層(B)10とが、接着剤層(C)11を介して接合されている。ここで、ゴム状弾性体層(B)10が、上記空気入りタイヤにおけるカーカス4の内側のタイヤ内面に接合されている。なお、図示例のインナーライナーは、ゴム状弾性体層(B)10を備えるが、本発明の第2の空気入りタイヤ用インナーライナーにおいては、ゴム状弾性体層を有していなくてもよい。この場合、上記カーカス4の内側のタイヤ内面に接着剤層(C)11を直接接合することになる。

[0068] また、図示例のインナーライナーにおいて、上記樹脂フィルム層(A)9は、例えば、変性エチレン-ビニルアルコール共重合体(D)を含む層を一層のみ有するが、本発明のインナーライナーは、図3に示すように更に他の層を有してもよい。

[0069] 図3は、本発明のインナーライナーの他の例の部分断面図である。図示例のインナーライナーは、樹脂フィルム層(A)12として、上記変性エチレン-ビニルアルコール共重合体(D)を含む層13と、該層13に隣接して配設された二層の熱可塑性ウレタン系エラストマーからなる層14とを備える。また、図2と同じ符号は同じ部材であることを示す。

[0070] 本発明の空気入りタイヤは、上述したインナーライナーを適用し、常法により製造することができる。なお、本発明の空気入りタイヤにおいて、タイヤ内に充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を変えた空気、又は窒素等の不活性ガスを用いることができる。

[0071] ＜＜実施例＞＞

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0072] (変性エチレン-ビニルアルコール共重合体(D)の合成例)

加圧反応槽に、エチレン含量44モル%、ケン化度99.9%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(190℃、2160g荷重下でのMFR:5.5g/10分)2質量部及びN-メチル-2-ピロリドン8質量部を仕込み、120℃で2時間加熱撹拌して、エチレン-ビニルアルコール共重合体を完全に溶解させた。これにエポキシ化合物としてエポキシプロパン0.4質量部を添加後、160℃で4時間加熱した。加熱終了後、蒸留水100質量部に析出させ、多量の蒸留水で充分にN-メチル-2-ピロリドン及び未反応のエ

ポキシプロパンを洗浄し、変性エチレンービニルアルコール共重合体(D)を得た。更に、得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体(D)を粉砕機で粒子径2mm程度に細かくした後、再度多量の蒸留水で十分に洗浄した。洗浄後の粒子を8時間室温で真空乾燥した後、二軸押出機を用いて200℃で溶融し、ペレット化した。得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体(D)は、23℃におけるヤング率が1300MPaであった。

[0073] なお、変性エチレンービニルアルコール共重合体(D)の23℃におけるヤング率は下記の方法で測定した。

[0074] (1)ヤング率の測定

得られたペレットを用い、東洋精機社製二軸押出機によって、下記押出条件で製膜し、厚さ20μmの単層フィルムを作製した。次に該フィルムを用いて、幅15mmの短冊状の試験片を作製し、23℃、50%RHの条件下で恒温室内に1週間放置した後、株式会社島津製作所製オートグラフ[AG－A500型]を用いて、チャック間隔50mm、引張速度50mm／分の条件で、23℃、50%RHにおけるS－Sカーブ(応力－歪み曲線)を測定し、S－Sカーブの初期傾きからヤング率を求めた。

[0075] スクリュー:20mmφ、フルフライト

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

[0076] また、上記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含有量及びケン化度は、重水素化ジメチルスルホキシドを溶媒とした^{1}H-NMR測定[日本電子社製「JNM－GX－500型」を使用]で得られたスペクトルから算出した値である。更に、上記エチレンービニルアルコール共重合体のメルトフローレート(MFR)は、メルトインデクサーL244[宝工業株式会社製]の内径9.55mm、長さ162mmのシリンダーにサンプルを充填し、190℃で溶融した後、重さ2160g、直径9.48mmのプランジャーを使用して均等に荷重をかけ、シリンダーの中央に設けた径2.1mmのオリフィスより単位時間あたりに押出される樹脂量(g／10分)から求めた。但し、エチレンービニルアルコール共重合体の融点が190℃付近あるいは190℃を超える場合は、2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿して算出した値をメルトフローレート(MF

R)とした。

[0077] (柔軟樹脂(E)の合成例)

無水マレイン酸変性水素添加スチレン−エチレン−ブタジエン−スチレンブロック共重合体を公知の方法により合成し、ペレット化した。得られた無水マレイン酸変性水素添加スチレン−エチレン−ブタジエン−スチレンブロック共重合体は、ヤング率が3MPa、スチレン含量が20%、無水マレイン酸量が0.3meq/gであった。なお、無水マレイン酸変性水素添加スチレン−エチレン−ブタジエン−スチレンブロック共重合体のヤング率は、上記の方法で測定した。

[0078] (フィルムA1の作製)

合成例で得られた変性エチレン−ビニルアルコール共重合体(D)のペレットを用いて、40mmφ押出機[プラスチック工学研究所製PLABOR GT−40−A]とTダイからなる製膜機を用いて、下記押出条件で製膜し、厚さ20μmの単層フィルムを得た。

[0079] 形式:単軸押出機(ノンベントタイプ)

L/D:24

口径:40mmφ

スクリュー:一条フルフライトタイプ、表面窒化鋼

スクリュー回転数:40rpm

ダイス:550mm幅コートハンガーダイ

リップ間隙:0.3mm

シリンダー、ダイ温度設定:C1/C2/C3/アダプター/ダイ=180/200/210/210/210(℃)

[0080] (フィルムB1の作製)

合成例で得られた変性エチレン−ビニルアルコール共重合体(D)と柔軟樹脂(E)とを二軸押出機で混練して樹脂組成物(F)を調製し、フィルムA1の作製と同様にして、厚さ20μmの単層フィルムを得た。ここで、樹脂組成物(F)中の柔軟樹脂(E)の含有率は20質量%である。また、樹脂組成物(F)中の柔軟樹脂(E)の平均粒径は、得られた樹脂組成物(F)の試料を凍結した後、該試料をミクロトームにより切片にして

、透過電子顕微鏡で測定すると、1.0μmであった。

[0081] (フィルムA2の作製)

合成例で得られた変性エチレン−ビニルアルコール共重合体(D)のペレットと、熱可塑性ポリウレタン[(株)クラレ製クラミロン3190]とを使用し、2種3層共押出装置を用いて、下記共押出成形条件で3層フィルム(熱可塑性ポリウレタン層/変性EVOH(D)層/熱可塑性ポリウレタン層, 厚さ:20μm/20μm/20μm)を作製した。

[0082] 各樹脂の押出温度:C1/C2/C3/ダイ=170/170/200/200℃

各樹脂の押出機仕様:

熱可塑性ポリウレタン:25mmφ押出機P25−18AC[大阪精機工作株式会社製]

変性EVOH(D):20mmφ押出機ラボ機ME型CO−EXT[株式会社東洋精機製]

Tダイ仕様:500mm幅2種3層用[株式会社プラスチック工学研究所製]

冷却ロールの温度:50℃

引き取り速度:4m/分

[0083] (フィルムB2の作製)

フィルムB1の作製で調製した樹脂組成物(F)と、熱可塑性ポリウレタン[(株)クラレ製クラミロン3190]とを使用し、フィルムA2の作製と同様にして、3層フィルム(熱可塑性ポリウレタン層/樹脂組成物(F)層/熱可塑性ポリウレタン層, 厚さ:20μm/20μm/20μm)を作製した。

[0084] 上記のようにして得られたフィルムの酸素透過係数を下記の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0085] (2)フィルムの酸素透過係数の測定

上記フィルムを、20℃、65%RHで5日間調湿した。得られた調湿済みのフィルムを2枚使用して、モダンコントロール社製MOCON OX−TRAN2/20型を用い、20℃、65%RHの条件下でJIS K7126(等圧法)に準拠して、酸素透過係数を測定し、その平均値を求めた。

[0086]

表1

	酸素透過係数	
フィルムA1	6.3×10^{-13}	$cm^3 \cdot cm/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$
フィルムA2	9.3×10^{-13}	$cm^3 \cdot cm/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$
フィルムB1	1.9×10^{-12}	$cm^3 \cdot cm/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$
フィルムB2	2.8×10^{-12}	$cm^3 \cdot cm/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$

[0087] (ゴム状弾性体層(B)の作製例1)

ブチルゴム[JSR(株)製, Butyl 268]100質量部に対して、GPFカーボンブラック[旭カーボン(株)製, ＃55]60質量部、SUNPAR2280[日本サン石油(株)製]7質量部、ステアリン酸[旭電化工業(株)製]1質量部、ノクセラーDM[大内新興化学工業(株)製]1.3質量部、酸化亜鉛[白水化学工業(株)製]3質量部及び硫黄[鶴見化学(株)製]0.5質量部を配合してゴム組成物を調製し、該ゴム組成物を用いて厚さ500μmの未加硫のゴム状弾性体層(B)を作製した。

[0088] (ゴム状弾性体層(B)の作製例2)

作製例1のブチルゴムの代わりに臭素化ブチルゴム[JSR(株)製, Bromobutyl 2244]を用いる以外は、上記作製例1と同様にして、厚さ500μmの未加硫のゴム状弾性体層(B)を作製した。

[0089] (接着剤組成物(H)の調製)

臭素化ブチルゴム[JSR(株)製, Bromobutyl 2244]100質量部に対して、カーボンブラック[東海カーボン(株)製, シーストNB]10質量部、フェノール樹脂[住友ベークライト(株)製, PR－SC－400]20質量部、ステアリン酸[新日本理化(株)製, 50S]1質量部、酸化亜鉛[ハクスイテック(株)製]3質量部、ポリ-p-ジニトロソベンゼン[大内新興化学工業(株)製, バルノックDNB]3質量部、1,4-フェニレンジマレイミド[大内新興化学工業(株)製, バルノックPM]3質量部、加硫促進剤 ZTC[大内新興化学工業(株)製, ノクセラーZTC, ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛]1質量部、加硫促進剤 DM[大内新興化学工業(株)製, ノクセラーDM, ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド]0.5質量部、加硫促進剤 D[大内新興化学工業(株)製, ノクセラーD, 1,3-ジフェニルグアニジン]1質量部及び硫黄[鶴見化学(株)製, 金華印微粉硫黄]1.5

質量部を配合して接着剤組成物(H)を調製した。

[0090] (実施例1-1)

日新ハイボルテージ株式会社製電子線照射装置「生産用キュアトロンEBC200-100」を使用して、加速電圧200kV、照射エネルギー30Mradの条件でフィルムA1に電子線照射して架橋処理を施した後、得られた架橋フィルムの表面に、信光電気計装(株)製コロナ放電処理装置「コロナマスター PS－1M」を使用して、電極間隔1mm、放電電圧7kV、周波数15kHzの条件でコロナ放電処理(表面酸化処理)を施した。次に、上記接着剤組成物(H)100質量部をトルエン(δ値:18．2MPa$^{1/2}$)1000質量部に添加し、分散又は溶解して、塗工液を調製した。得られた塗工液を、酸化処理したフィルムの片面に塗布した後、乾燥して接着剤層(C)を形成し、該接着剤層(C)の表面に作製例1のゴム状弾性体層(B)を貼り合わせた後、160℃で15分間加硫処理を行い、図3に示す構造のインナーライナーを作製した。得られたインナーライナーを用いて、図1に示す構造でサイズ195／65R15の乗用車用空気入りタイヤを常法に従って作製した。

[0091] (実施例1-2～1-8)

表2に示す樹脂フィルム層(A)及びゴム状弾性体層(B)を用いる以外は、上記実施例1-1と同様にして、空気入りタイヤを作製した。

[0092] (実施例1-9～1-10)

表2に示す樹脂フィルム層(A)及びゴム状弾性体層(B)を用い、また、表面酸化処理として上記コロナ放電処理の代わりに、春日電気(株)製プラズマ照射表面改質装置「PS－601C型」を使用して、出力10kVの条件でプラズマ放電処理を施す以外は、上記実施例1-1と同様にして、空気入りタイヤを作製した。

[0093] (比較例1-1)

表面酸化処理を行わない以外は、上記実施例1-1と同様にして、空気入りタイヤを作製した。

[0094] (比較例1-2～1-4)

表2に示す樹脂フィルム層(A)及びゴム状弾性体層(B)を用いる以外は、上記比較例1-1と同様にして、空気入りタイヤを作製した。

[0095] 次に、得られたタイヤの耐久性試験を下記の方法で行い、故障の有無を評価した。結果を表2に示す。

[0096] (3)タイヤの耐久性試験

各試作タイヤをリム組みし、内圧を175kPaとして、荷重4.5kNの下、速度80km/h、温度－20℃の条件でドラム走行テストを行い、10,000km走行後にタイヤのインナーライナー外観を目視観察した。目視観察により、故障が発見されなかった場合を良好とし、亀裂やクラックが生じたり、剥がれや浮き上がりが見られた場合を不良とした。

[0097]

表2

	樹脂フィルム層(A)	ゴム状弾性体層(B)	表面酸化処理	耐久性試験結果
比較例1-1	フィルムA1	作製例1	なし	不良
比較例1-2	フィルムA2	作製例1	なし	不良
比較例1-3	フィルムB1	作製例1	なし	不良
比較例1-4	フィルムB2	作製例1	なし	不良
実施例1-1	フィルムA1	作製例1	コロナ放電	良好
実施例1-2	フィルムA1	作製例2	コロナ放電	良好
実施例1-3	フィルムA2	作製例1	コロナ放電	良好
実施例1-4	フィルムA2	作製例2	コロナ放電	良好
実施例1-5	フィルムB1	作製例1	コロナ放電	良好
実施例1-6	フィルムB1	作製例2	コロナ放電	良好
実施例1-7	フィルムB2	作製例1	コロナ放電	良好
実施例1-8	フィルムB2	作製例2	コロナ放電	良好
実施例1-9	フィルムA1	作製例1	プラズマ放電	良好
実施例1-10	フィルムA2	作製例2	プラズマ放電	良好

[0098] 表2から明らかなように、実施例のタイヤは、いずれの樹脂フィルム層(A)及びゴム状弾性体層(B)をインナーライナーに用いても、剥がれや浮き上がり等が観察されず、樹脂フィルム層(A)とゴム状弾性体層(B)との剥離抗力が高いことが分かる。また、亀裂やクラック等も発生していないことから、本発明のインナーライナーは、屈曲時の耐破断性に優れていることが分かる。

[0099] (実施例2-1～2-8及び比較例2-1～2-3)

日新ハイボルテージ株式会社製電子線照射装置「生産用キュアトロンEBC200-100」を使用して、加速電圧200kV、照射エネルギー30Mradの条件でフィルムA2に電子線照射して架橋処理を施した後、得られた架橋フィルムの表面に、信光電気計

装(株)製コロナ放電処理装置「コロナマスター PS－1M」(電極間隔1mm、周波数15kHz)を使用して、表3～4に示す条件で、架橋フィルムの少なくとも片面に表面酸化処理を施した。次に、上記接着剤組成物(H)100質量部をトルエン(δ値:18.2 $MPa^{1/2}$)1000質量部に添加し、分散又は溶解して、塗工液を調製した。得られた塗工液を、酸化処理したフィルムの片面に塗布した後、乾燥して接着剤層(C)を形成し、該接着剤層(C)の表面に作製例1のゴム状弾性体層(B)を貼り合わせた後、160℃で15分間加硫処理を行い、図3に示す構造のインナーライナーを作製した。次に、得られたインナーライナーを用いて、図1に示す構造でサイズ:195／65R15の乗用車用空気入りタイヤを常法に従って作製した。

[0100] なお、上記架橋フィルムの少なくとも片面に表面酸化処理を施したフィルムについて、表面自由エネルギーを下記の方法で測定した。この場合、該フィルムの接着剤層(C)を形成させる側の面をA-2とし、接着剤層(C)を形成させる面と反対側の面をA-1とした。結果を表3～4に示す。

[0101] (4)表面自由エネルギー

協和界面科学(株)製DropMaster700を用いて、水、ジヨードメタン及びn-ヘキサデカンの接触角を測定し、これらの接触角から下記式にて表面自由エネルギーを算出した。

$$\gamma = \gamma^{d} + \gamma^{p} + \gamma^{h}$$

$$36.4(1+\cos\theta^{H}) = (29.1\gamma^{d})^{1/2} + (1.3\gamma^{p})^{1/2} + (42.4\gamma^{h})^{1/2}$$

$$25.4(1+\cos\theta^{I}) = (46.8\gamma^{d})^{1/2} + (4\gamma^{p})^{1/2}$$

$$13.8(1+\cos\theta^{D}) = (27.6\gamma^{d})^{1/2}$$

式中、γは表面自由エネルギー(mN／m)であり、γ^{d}は表面自由エネルギーの分散力成分(mN／m)であり、γ^{p}は表面自由エネルギーの双極子引力成分(mN／m)であり、γ^{h}は表面自由エネルギーの水素結合成分(mN／m)であり、θ^{H}は水の接触角(°)であり、θ^{I}はジヨードメタンの接触角(°)であり、θ^{D}はn-ヘキサデカンの接触角(°)である。

[0102] 次に、得られたタイヤの特性試験を下記の方法で行い、評価した。結果を表3～4に示す。

[0103] (5)成形時の拡張によるインナーライナーのジョイント部の剥がれ確認試験

各条件で作製したインナーライナーを有するタイヤ100本をそれぞれ用意して、該タイヤを室温で一日放置し、そのタイヤ内面のインナーライナーのジョイント部のジョイントの性状を目視にて確認し、下記基準で評価した。

タイヤ100本のうち、全てのタイヤにジョイント部の剥がれが確認されなかったものを「○」、1本のタイヤにジョイント部の剥がれが確認されたものを「△」、4本以上のタイヤにジョイント部の剥がれが確認されたものを「×」とした。

[0104] (6)タイヤの耐久試験

各試作タイヤをリム組みし、内圧を175kPaとして、荷重4.5kNの下、速度80km／h、温度－20℃の条件でドラム走行テストを行い、10,000km走行後にタイヤ内面を目視にて検査した。目視観察により、故障が発見されなかった場合を「○」とし、亀裂やクラックが生じたり、剥がれや浮き上がりが見られた場合を「×」とした。

[0105]

表3

		比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3
樹脂フィルム層(A)	A-1面の表面自由エネルギー (mN/m)	25	35	48	25	25	52
	表面酸化処理の条件:放電量 ($W/m^2/min$)	0	90	190	0	0	230
	A-2面の表面自由エネルギー (mN/m)	25	35	48	55	60	52
	表面酸化処理の条件:放電量 ($W/m^2/min$)	0	90	190	260	300	230
タイヤ特性	成形時の拡張によるジョイント部の剥れ	×	×	×	△	△	○
	耐久試験	×	×	×	○	○	○

[0106]

表4

		実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	実施例2-8
樹脂フィルム層(A)	A-1面の表面自由エネルギー (mN/m)	55	60	55	60	25
	表面酸化処理の条件：放電量 ($W/m^2/min$)	260	300	260	300	0
	A-2面の表面自由エネルギー (mN/m)	25	25	55	60	50
	表面酸化処理の条件：放電量 ($W/m^2/min$)	0	0	260	300	215
タイヤ特性	成形時の拡張によるジョイント部の剥れ	○	○	○	○	△
	耐久試験	×	×	○	○	○

[0107] 表3及び4から、実施例2-3～2-7のタイヤのインナーライナーは、樹脂フィルム層(A)のA-1面の表面自由エネルギーが50mN／m以上であるため、タイヤ成型時の拡張に耐え得る耐久性を有していることが分かる。また、実施例2-1～2-2及び2-8

のタイヤのインナーライナーは、樹脂フィルム層(A)のA-1面の表面自由エネルギーが50mN／m未満であるが、A-2面の表面自由エネルギーが50mN／m以上であるため、接着剤層(C)の粘着力が改善されており、タイヤとして問題なく製造可能な耐久性を有していることが分かる。

[0108] 実施例2-1～2-3及び2-6～2-8のタイヤのインナーライナーは、樹脂フィルム層(A)のA-2面の表面自由エネルギーが50mN／m以上であるため、タイヤの内面とインナーライナーとの剥離抗力に優れることが分かる。

請求の範囲

[1] 樹脂フィルム層(A)とゴム状弾性体層(B)とが、接着剤層(C)を介して接合されてなる空気入りタイヤ用インナーライナーであって、

前記樹脂フィルム層(A)の少なくとも接着剤層(C)側の面が表面改質されていることを特徴とする空気入りタイヤ用インナーライナー。

[2] 前記樹脂フィルム層(A)の少なくとも接着剤層(C)側の面に表面酸化処理が施されていることを特徴とする請求項1に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[3] 前記表面酸化処理がコロナ放電処理であることを特徴とする請求項2に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[4] 樹脂フィルム層(A)と、該樹脂フィルム層(A)上に配設された接着剤層(B)とを備える積層体からなり、

前記樹脂フィルム層(A)の少なくとも片面の表面自由エネルギーが、50mN/m以上であることを特徴とする空気入りタイヤ用インナーライナー。

[5] 前記樹脂フィルム層(A)が、エチレン−ビニルアルコール共重合体を反応させて得られる変性エチレン−ビニルアルコール共重合体(D)を含む層を少なくとも含むことを特徴とする請求項1又は4に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[6] 前記エチレン−ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量が25〜50モル%であることを特徴とする請求項5に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[7] 前記エチレン−ビニルアルコール共重合体のケン化度が90%以上であることを特徴とする請求項5に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[8] 前記変性エチレン−ビニルアルコール共重合体(D)が、前記エチレン−ビニルアルコール共重合体100質量部に対し、エポキシ化合物1〜50質量部を反応させたものであることを特徴とする請求項5に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[9] 前記変性エチレン−ビニルアルコール共重合体(D)を含む層が、前記変性エチレン−ビニルアルコール共重合体(D)からなるマトリックス中に、水酸基と反応する官能基を有し、ヤング率が500MPa以下である柔軟樹脂(E)が分散した樹脂組成物(F)からなることを特徴とする請求項5に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[10] 前記樹脂フィルム層(A)は、20℃、65%RHにおける酸素透過係数が3.0×10^{-12}

cm^3・cm／cm^2・sec・cmHg以下であることを特徴とする請求項1又は4に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[11] 前記樹脂フィルム層（A）の厚さが100μm以下であることを特徴とする請求項1又は4に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[12] 前記樹脂フィルム層（A）が架橋されていることを特徴とする請求項1又は4に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[13] 前記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体（D）が架橋されていることを特徴とする請求項5に記載のタイヤ用インナーライナー。

[14] 前記樹脂フィルム層（A）が、前記変性エチレン－ビニルアルコール共重合体（D）を含む層に隣接して、更にエラストマーからなる補助層（G）を一層以上備えることを特徴とする請求項5に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[15] 前記補助層（G）が熱可塑性ウレタン系エラストマーを含むことを特徴とする請求項14に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[16] 前記補助層（G）の厚さの合計が、10～100μmの範囲であることを特徴とする請求項14に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[17] 接着剤組成物（H）と有機溶媒とを含む塗工液を、少なくとも片面が表面改質された前記樹脂フィルム層（A）の表面に塗布及び乾燥して前記接着剤層（C）を形成し、更に該接着剤層（C）の表面にゴム状弾性体層（B）を貼り合わせ、加硫処理を行うことにより得られることを特徴とする請求項4に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[18] 接着剤組成物（H）と有機溶媒とを含む塗工液を、ゴム状弾性体層（B）の表面に塗布及び乾燥して前記接着剤層（C）を形成し、該接着剤層（C）の表面に少なくとも片面が表面改質された前記樹脂フィルム層（A）を貼り合わせ、加硫処理を行うことにより得られることを特徴とする請求項4に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[19] 前記ゴム状弾性体層（B）が、ブチルゴム及び／又はハロゲン化ブチルゴムを含むことを特徴とする請求項1、17又は18に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

[20] 接着剤組成物（H）と有機溶媒とを含む塗工液を、前記樹脂フィルム層（A）の表面改質された面に塗布及び乾燥して接着剤層（C）を形成し、次いで該接着剤層（C）の

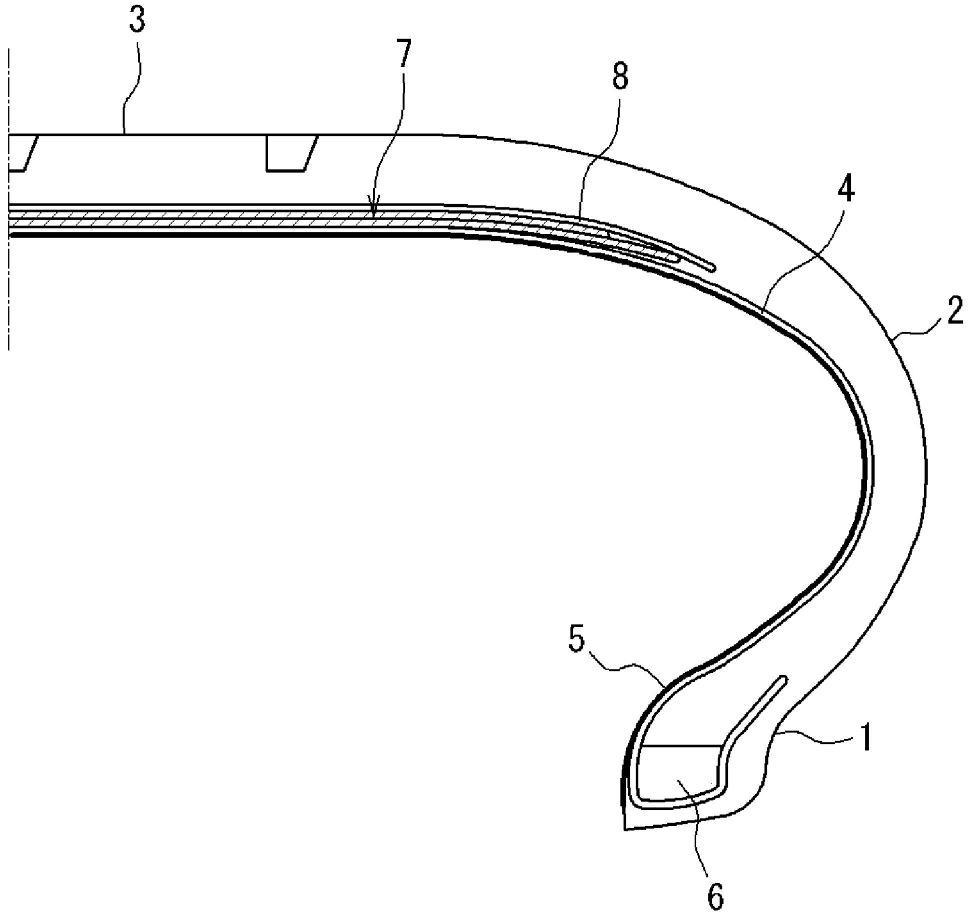
表面に前記ゴム状弾性体層（B）を貼り合わせ、加硫処理を行うことを特徴とする請求項1、17又は18に記載の空気入りタイヤ用インナーライナーの製造方法。

[21] 接着剤組成物（H）と有機溶媒とを含む塗工液を、前記ゴム状弾性体層（B）の表面に塗布及び乾燥して接着剤層（C）を形成し、次いで該接着剤層（C）の表面に前記樹脂フィルム層（A）の表面改質された面を貼り合わせ、加硫処理を行うことを特徴とする請求項項1、17又は18に記載の空気入りタイヤ用インナーライナーの製造方法。

[22] 請求項1～19のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナーを備えることを特徴とする空気入りタイヤ。

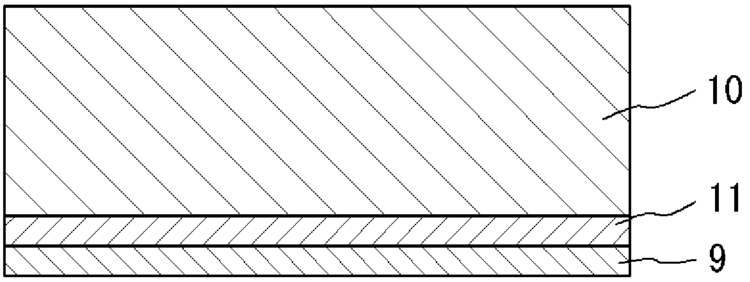
[図1]

FIG. 1



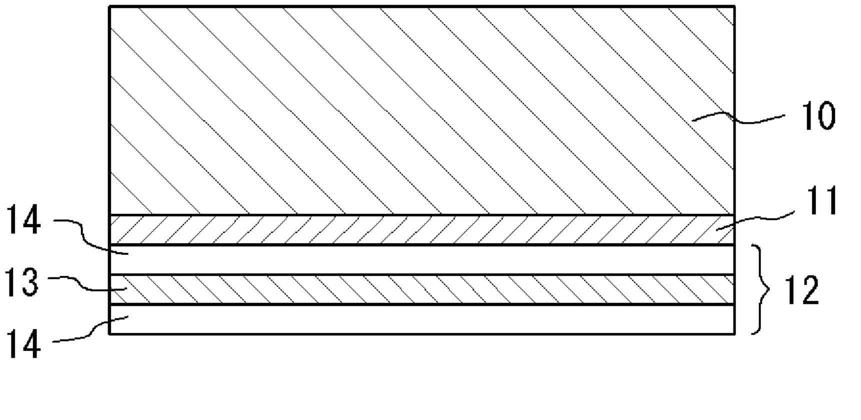
[図2]

F/G. 2



[図3]

F/G. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/064527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B60C5/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B60C5/14

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 Y	WO 2006/059621 A1 (Bridgestone Corp.), 08 June, 2006 (08.06.06), Claims; Par. Nos. [0009] to [0017] & EP 1818187 A1	1-8,10-22 9
Y	JP 2001-113908 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claims & EP 1086830 A2 & US 6390164 B1	9
Y	JP 2005-103760 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 21 April, 2005 (21.04.05), Claims & WO 2005/030479 A1 & EP 1666242 A1 & US 2007/0031661 A1 & CN 1856399 A	9

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 October, 2007 (15.10.07)	23 October, 2007 (23.10.07)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０６４５２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B60C5/14(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B60C5/14

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 2006/059621 A1(株式会社ブリヂストン)2006.06.08 請求の範囲、段落【0009】～【0017】 & EP 1818187 A1	1-8,10-22 9
Y	JP 2001-113908 A(ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー)2001.04.24 特許請求の範囲 & EP 1086830 A2 & US 6390164 B1	9

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１５．１０．２００７	２３．１０．２００７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｓ	８９３３
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	佐藤　健史 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	JP 2005-103760 A(横浜ゴム株式会社)2005.04.21 特許請求の範囲 ＆ WO 2005/030479 A1 ＆ EP 1666242 A1 ＆ US 2007/0031661 A1 ＆ CN 1856399 A	9