

(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
2009年12月23日(23.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/154155 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/28 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
B60C 5/14 (2006.01) C08K 5/435 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060821
- (22) 国際出願日: 2009年6月9日(09.06.2009)
- (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 2008-158165 2008年6月17日(17.06.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋5丁目3番11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): 原祐一 (HARA, Yuichi) [JP/JP]; 〒2548601 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 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 青木篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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, 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, IS, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: ELASTOMER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE USING SAME

(54) 発明の名称: エラストマー組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

(57) Abstract: Disclosed is an elastomer composition that suppresses ultraviolet-induced deterioration and can withstand long-term outdoor exposure. The elastomer composition is prepared by adding titanium oxide (C) in an amount of 2.5-8 wt% with respect to the weight of nylon resin (B) into the matrix phase of a butyl-based rubber/nylon resin blend composition, wherein the dispersion phase is a butyl-based rubber (A) as a mixture of (i) isobutylene and bromide of paramethyl styrene copolymer or (ii) butyl rubber, halogenated butyl rubber and/or polyisobutylene rubber and isobutylene and bromide of paramethyl styrene copolymer, and the matrix phase is the nylon resin (B) selected from nylon 11, nylon 6/66 copolymer, nylon 6 and/or nylon 66. Also disclosed is a pneumatic tire using the elastomer composition.

(57) 要約: (i) イソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物又は(ii) ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム及び/もしくはポリイソブチレンゴムとイソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物とのブレンド物であるブチル系ゴム(A)を分散相とし、ナイロン11、ナイロン6/66共重合体、ナイロン6及び/もしくはナイロン66から選ばれるナイロン樹脂(B)をマトリクス相としたブチル系ゴム/ナイロン樹脂ブレンド組成物のマトリクス相に、酸化チタン(C)をナイロン樹脂(B)の重量に対して2.5~8重量%を配合した、紫外線劣化を抑制して、長期間の屋外曝露に耐えることができるエラストマー組成物並びにそれを用いた空気入りタイヤ。

WO 2009/154155 A1

明 細 書

発明の名称 エラストマー組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

技術分野

本発明は、エラストマー組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関し、更に詳しくは紫外線劣化を抑制したエラストマー組成物及びそれを、例えばインナーライナーに用いた空気入りタイヤに関する。

背景技術

ブチル系ゴムとナイロンをブレンドしたエラストマー組成物はよく知られている。しかしブチル系ゴムは紫外線に対する耐性が低く、日光に晒すと劣化して機械的特性が著しく低下する問題があった。紫外線劣化を防ぐ処方としてはアミンまたはフェノール系の老化防止剤を配合することが一般的であるが（特許文献1参照）、これらはゴム又はナイロンと反応してゴムとナイロンのブレンドに悪影響を与えるため、ブチル系ゴム／ナイロンブレンド系では使用に限度があって十分な紫外線劣化防止効果が得られなかった。また、ゴムにカーボンブラックを配合すると紫外線劣化しにくくなることが知られているが（特許文献2参照）、ゴム／ナイロンブレンド系においてはゴム中のカーボンブラックが欠陥となって耐久性を低下させる問題があって配合量に限度があり、これも十分な紫外線防止効果を得られない。

先行技術文献

特許文献

特許文献 1 特開 2000-103917 号公報

特許文献 2 特表 2001-512167 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

従って、本発明の目的は、前述のブチル系ゴムとナイロン樹脂とをブレンドしたエラストマー組成物の紫外線劣化を抑制して、長期間の屋外曝露に耐えることができるエラストマー組成物及びそれを用いた空気入りタイヤを提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明に従えば、(i) イソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物又は(ii) ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム及びポリイソブチレンゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムとイソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物とのブレンド物であるブチル系ゴム(A)が分散相であり、ナイロン11、ナイロン6/66共重合体、ナイロン6及びナイロン66から選ばれる少なくとも1種もしくはそれらの任意のブレンド物から選ばれるナイロン樹脂(B)がマトリクス相であるブチル系ゴム/ナイロン樹脂ブレンド組成物のマトリクス相に、酸化チタン(C)をナイロン樹脂(B)の重量に対して2.5~8重量%を配合してなるエラストマー組成物が提供される。

本発明に従えば、更に前記エラストマー組成物をインナーライナーに用いた空気入りタイヤが提供される。

発明の効果

本発明によれば、ブチル系ゴム(A)/ナイロン樹脂(B)をブ

ブレンドしたエラストマー組成物をタイヤ用インナーライナーとして使用した場合にも、タイヤを販売店などの店頭で長期間屋外展示しても、ゴムの紫外線劣化を防止することができるので、その特性を低下させることなく、利用できるようになる。またタイヤ製造上の都合により、タイヤ内面にカーボンブラックを含有した離型剤を塗布する例もあり、この場合には空気入りタイヤのインナーライナーの表面に離型剤が存在することによってゴムの紫外線劣化はある程度防止されるが、本発明によれば、カーボンブラック含有の離型剤を使用しなくても、紫外線劣化を抑制できるため、インナーライナーとして空気入りタイヤに安定した特性を付与することができる。

発明を実施するための形態

本明細書中及び添付した請求の範囲中において使用する単数形（*a, an, the*）は、文脈からそうでないことが明白な場合を除いては複数の対象を含むものと理解されたい。

本発明者らは前記課題を解決すべく研究を進めた結果、（i）イソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物又は（ii）ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム及びポリイソブチレンゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムとイソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物とのブレンド物であるブチル系ゴム（A）を分散相とし、ナイロン11、ナイロン6/66共重合体、ナイロン6及びナイロン66から選ばれる少なくとも1種もしくはそれらの任意のブレンド物から選ばれるナイロン樹脂（B）をマトリクス相としたブチル系ゴム/ナイロン樹脂ブレンド組成物のマトリクス相に、酸化チタン（C）をナイロン樹脂（B）の重量に対して2.5～8重量%を配合したエラストマー組成物により、前記目的を達成することができることを見出した。

本発明によれば、マトリクスとなるナイロン樹脂（B）中に酸化チタン（即ち、二酸化チタン、以下同じ）を2.5～8重量％配合することにより、紫外線に弱いブチル系ゴム（A）への紫外線透過を抑制し、耐久性を低下させることなく、紫外線照射による劣化を防ぐことができる。酸化チタンは、白色用の着色剤として、一般に樹脂の重量に対し0.5～1.5重量％程度の配合量で一般に利用されているが、着色されていても酸化チタンの使用量が少ないと紫外線防止効果は得られず、多すぎると欠陥となって耐久性を低下させることから、配合量は樹脂重量に対し、2.5～8重量％、好ましくは3.5～6.5重量％である。

本発明のエラストマー組成物において成分（C）として使用する酸化チタンは、アナターゼ型とルチル型がよく知られているが、紫外線を防ぐにはルチル型酸化チタンの使用が好ましい。

本発明のエラストマー組成物において分散相を構成するブチル系ゴム（A）としては、（i）イソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物又は（ii）ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム及びポリイソブチレンゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムとイソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物とのブレンド物をあげることができ、これらはすべて市販品として容易に入手することができる。これらの中でイソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物の使用がナイロンとの相溶性と耐熱性の観点から好ましい。

本発明のエラストマー組成物においてマトリックス相を構成するナイロン樹脂（B）としては、ナイロン11、ナイロン6/66共重合体、ナイロン6及びナイロン66から選ばれる少なくとも1種もしくはそれらの任意のブレンド物をあげることができ、これらもすべて市販品として容易に入手することができる。これらの中でナ

イロン 6 / 6 6 共重合体及びそれとナイロン 6 とのブレンド物の使用がガスバリア性と疲労耐久性のバランスの観点から好ましい。ブチル系ゴム (A) とナイロン樹脂 (B) との配合比には特に限定はないが、ゴム (A) / 樹脂 (B) の比率 (重量) は、疲労耐久性の観点から、55 / 45 ~ 95 / 5 であるのが好ましく、60 / 40 ~ 85 / 15 であるのが更に好ましい。

本発明のエラストマー組成物のマトリックス相を構成するナイロン樹脂 (B) には、一般的なナイロン樹脂用可塑剤 (D)、例えばエチルトルエンスルホンアミド、シクロヘキシルトルエンスルホンアミド、ブチルベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド系化合物、あるいは、p-オキシ安息香酸オクチルエステル、フタル酸ジメチル、リン酸トリフェニル、グリセリン、ヘキシルグリコール等を配合するのが好ましく、特に好ましい可塑剤 (D) としてブチルベンゼンスルホンアミドを用いるのが相溶性の観点から好ましい。可塑剤 (D) の配合量には特に限定はないが、ナイロン樹脂 (B) の重量に対して 10 ~ 40 重量% 配合するのが好ましく、20 ~ 35 重量% 配合するのが更に好ましい。

本発明のエラストマー組成物には、分散相を構成するブチル系ゴム (A) とマトリックス相を構成するナイロン樹脂 (B) の相溶化剤として、変性ポリオレフィン (E) を、ブチル系ゴム (A) とナイロン樹脂 (B) の混練時に配合するのが好ましい。かかる変性ポリオレフィンとしては、例えば無水マレイン酸変性エチレンエチルアクリレート共重合体やエチレンプロピレン共重合体、エチレンブテン共重合体、エチレンヘキセン共重合体又はエチレンオクテン共重合体の無水マレイン化物などをあげることができる。変性ポリオレフィン (E) の配合量には特に限定はないが、ガスバリア性と疲労耐久性の観点から、ブチル系ゴム (A) の重量に対して 1 ~ 15

重量%であるのが好ましく、5～12重量%であるのが更に好ましい。

本発明では、本発明のエラストマー組成物を構成するブチル系ゴム(A)とナイロン樹脂(B)との混練中に、架橋剤(F)を配合してブチル系ゴム(A)を動的に架橋させるのが好ましい。特に架橋剤(F)とブチル系ゴム(A)を先に混練してゴム組成物とし、次いでナイロン樹脂(B)と混練して、ブチル系ゴム(A)を動的に架橋させてエラストマー組成物を製造することが好ましい。ここで「動的架橋」とは、樹脂とゴムとをよく混合し、混合を継続した状態で架橋剤を加えてゴムを架橋することを意味する。更に詳しくは前記ブチル系ゴム(A)と前記ナイロン樹脂(B)とを、例えば2軸混練機などの適当な混練機中で前記架橋剤の存在下に、少なくともポリアミドが熔融する温度、好ましくは230～280℃で、全体の混練時間30秒～5分程度の条件下に混合することによって目的とする動的架橋を得ることができる。更に、混練時の切断速度は500～7500 sec^{-1} であるのが好ましい。

本発明の好ましい態様において使用する架橋剤(F)としては、例えば酸化亜鉛、酸化マグネシウム、メチロールフェノールなどをあげることができ、これらは公知の市販化合物であり、当業者が容易に入手することができるものである。

本発明に係るエラストマー組成物には、前記した成分に加えて、カーボンブラックやシリカなどのその他の補強剤(フィラー)、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他のゴム組成物用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従

来の一般的な配合量とすることができる。また本発明のエラストマー組成物を用いて、例えば空気入りタイヤのインナーライナーを製造する方法は従前の例によることができる。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。なお評価試験は以下の方法で実施した。

耐久性の評価試験

1 mm厚のシートからJ I S 3号ダンベルを8本打抜き、定ひずみ試験機（上島製作所製）でひずみ40%、-20℃、6.7 Hzで最大1000万回まで繰返しひずみをかけた。試験後ダンベルの破断回数をワイブルプロットし、70%破断率となる破断回数を疲労寿命として算出した。

初期耐久性はシート成形後そのまま試験して疲労寿命を測定、SW試験後耐久性はサンシャインウェザーメーター（スガ試験機製、カーボンアーク光源使用）にて63℃、60分毎に12分降雨の条件で168時間試験した後定ひずみ試験を実施、疲労寿命を測定した。疲労寿命が100万回以上をOK、100万回未満をNGとした。

実施例1～9

材料作製方法

表Iに示す配合に従って、実施例6～8はゴム（A）と架橋剤（F）をバンバリーミキサー（神戸製鋼所製）にて100℃2分混練してから、それ以外はゴム（A）をゴムペレタイザー（森山製作所製）にて100℃でペレット状に加工し、架橋剤（F）をまぶした。次に2軸混練機（TEX44、日本製鋼所）を用い、最初の混練

ゾーンで樹脂（B）と酸化チタンマスターバッチ、可塑剤（D）を混練し、次の混練ゾーンで架橋剤（F）をまぶしたゴム（A）および変性ポリオレフィン（E）を加えて混練してストランド状に押し出し、ストランドカッターにてペレット状にカットした。混練温度は実施例 1～2，4～9 は 230℃であり、実施例 3 は 290℃であった。作製したペレットはT-ダイ成形機にて実施例 1～2，4～9 は 210℃、実施例 3 は 280℃で 1 mm 厚のシート状に加工した。

得られたシートの評価結果は表 I に示す。

表 I

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
配合 (重量部)									
ゴム (A)									
	100	100	100	100	100	80	90	70	100
	—	—	—	—	—	20	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	10	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	30	—
架橋剤 (F)									
	0.5	0.5	0.5	0.15	—	0.5	0.5	0.5	0.5
	2	2	2	0.60	—	2	2	2	2
	1	1	1	0.30	—	1	1	1	1
樹脂 (B)									
	75	65	—	36	36	36	36	36	36
	—	—	—	24	24	24	24	24	24
	—	—	57	—	—	—	—	—	—
酸化チタンマスターバッチ (C)									
	10	10	10	10	10	10	10	10	10
可塑剤 (D)									
	—	10	27	10	10	10	10	10	—
変性ポリオレフィン (E)									
	—	—	10	—	—	10	10	10	—
合計	188.50	188.50	197.50	181.05	180.00	193.50	193.50	193.50	168.50
酸化チタン比率 [重量%]	4.7	5.3	6.0	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	3.1
可塑剤比率 [重量%]	0	12.3	30	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	0
変性ポリオレフィン比率 [重量%]	0	0	9.1	0	0	9.1	9.1	9.1	0
初期耐久性 (×10 ⁴ 回)	300	580	280	650	520	360	400	420	480
SW試験後耐久性 (×10 ⁴ 回)	210	320	200	330	240	190	220	240	180

表 I 脚注

- * 1 : B r - I P M S ; (E x x o n M o b i l e C h e m i c a l s) E x x p r o M D X 8 9 - 4
- * 2 : B r - I I R ; (B a y e r) B r o m o b u t y l X 2
- * 3 : I I R ; (E x x o n M o b i l C h e m i c a l s) E x x o n B u t y l 2 6 8
- * 4 : P I B ; (B A S F) O p p a n o l B 1 0 0
- * 5 : 亜鉛華 ; (正同化学 (株)) 亜鉛華 3 号
- * 6 : ステアリン酸 ; (日本油脂 (株)) ビーズステアリン酸
- * 7 : ナイロン 6 , 6 6 ; (宇部興産 (株)) U B E ナイロン 5 0 3 3 B
- * 8 : ナイロン 6 ; (宇部興産 (株)) U B E ナイロン 1 0 3 0 B
- * 9 : ナイロン 1 1 ; (A R K E M A) リルサン B E S N O T L
- * 1 0 : ナイロン 6 6 ; (宇部興産 (株)) U B E ナイロン 2 0 2 6 B
- * 1 1 : 酸化チタンマスターバッチ (大日精化工業 (株)) P A M (F) 2 5 5 2 9 W h i t e ナイロン 6 / 酸化チタン = 6 0 / 4 0 w t %
- * 1 2 : B B S A ; (大八化学工業 (株)) B M - 4
- * 1 3 : カーボンブラック ; (三菱化学 (株)) M A 6 0 0
- * 1 4 : 6 P P D ; (F L E X S Y S) S A N T F L E X 6 P P D
- * 1 5 : H A L S ; (チバススペシャルティケミカルズ) T i n u v i n 6 2 2 L D

* 1 6 : U V A ; (チバススペシャルティケミカルズ) T i n u v .
i n 2 3 4

* 1 7 : M a h - E E A ; (三井デュボンポリケミカル(株))
H P R A R 2 0 1

* 1 8 : M a h - E P M ; (三井化学(株)) タフマー M P 0 6
2 0

* 1 9 : M a h - E O ; (E x x o n M o b i l C h e m i
c a l s) E x x c e l o r V A 1 8 4 0

* 2 0 : 炭酸カルシウム : (丸尾カルシウム) 重質炭酸カルシウ
ム

比較例 1 ~ 9

材料作製方法

表IIに示す配合に従って、比較例 1 ~ 3 はゴム (A) とカーボンブラックおよび架橋剤 (F) をバンバリーミキサー (神戸製鋼所製) にて 1 0 0 ° C 2 分混練してから、それ以外はゴム (A) をゴムペレタイザー (森山製作所製) にて 1 0 0 ° C でペレット状に加工し、架橋剤 (F) をまぶした。次に 2 軸混練機 (T E X 4 4、日本製鋼所) を用い、最初の混練ゾーンで樹脂 (B) と可塑剤 (D) を混練し、次の混練ゾーンで架橋剤 (F) をまぶしたゴム (A) および変性ポリオレフィン (E)、老化防止剤を加えて 2 3 0 ° C で混練してストランド状に押出し、ストランドカッターにてペレット状にカットした。作製したペレットは T - ダイ成形機にて 2 1 0 ° C にて 1 m m 厚のシート状に加工した。

得られたシートの評価結果は表IIに示す。

表 II

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
配合 (重量部)									
ゴム (A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	3	6	10	—	—	—	—	—	—
架橋剤 (F)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	1	1	1	1	1	1	1	1	1
樹脂 (B)	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	24	24	24	24	24	24	24	24	24
老化防止剤	—	—	—	1	3	5	—	—	1
	—	—	—	—	—	—	1	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	1	—
可塑剤 (D)	10	10	10	10	10	10	10	10	—
合計	176.50	179.50	183.50	174.50	176.50	178.50	174.50	174.50	166.50
酸化チタン比率 [重量%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0
可塑剤比率 [重量%]	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3
変性ポリオレフィン比率 [重量%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0
初期耐久性 (×10 ⁴ 回)	580	460	80	620	670	スコッチ 30	660	640	640
SW試験後耐久性 (×10 ⁴ 回)	15	40	60	10	70	25	8	7	10

実施例 10～25 及び比較例 10～11材料作製方法

表III及び表IVに示す配合に従って、ゴム（A）と架橋剤（F）をバンバリーミキサー（神戸製鋼所製）にて100℃2分混練してからゴムペレタイザー（森山製作所製）にて100℃でペレット状のゴム組成物に加工した。次に2軸混練機（TEX44、日本製鋼所）を用いてまず樹脂（B）と酸化チタンマスターバッチおよび可塑剤（D）を230℃で混練して樹脂組成物とし、ストランド状に押出してペレット状にカットした。次にゴム組成物と樹脂組成物、変性ポリオレフィンを前述の2軸混練機で230℃で混練してストランド状に押出してペレット状にカットした。作製したペレットはT-ダイ成形機にて230℃にて1mm厚のシート状に加工した。

得られたシートの評価結果は表III及び表IVに示す。

表 III

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
配合 (重量部)									
ゴム (A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
架橋剤 (F)									
	Br-IPMS								
	亜鉛華	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	ステアリン酸	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
	ステアリン酸亜鉛	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
樹脂 (B)									
	ナイロン6,66	57	44	66	60	55	57	57	57
	ナイロン6	-	13	-	-	57	-	-	-
酸化チタンマスターバッチ (C)									
		10	10	10	5	13	10	10	10
可塑剤 (D)									
	BBSA	27	27	18	27	27	27	27	27
変性ポリオレフィン (E)									
	Mah-EEA	10	10	10	10	10	-	3	6
	Mah-EPM	-	-	-	-	-	10	-	-
	Mah-EO	-	-	-	-	10	-	-	-
合計	205.05	205.05	205.05	203.05	206.05	205.05	205.05	198.05	201.05
酸化チタン比率 [重量%]	6.0	6.0	5.3	3.1	7.6	6.0	6.0	6.0	6.0
可塑剤比率 [重量%]	30	30	20	30	30	30	30	30	30
変性ポリオレフィン比率 [重量%]	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	2.9	5.7
初期耐久性 (×10 ⁴ 回)	1000	910	720	1000	830	780	940	890	950
SW試験後耐久性 (×10 ⁴ 回)	620	520	390	350	580	460	540	540	570

表 IV

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	比較例 10	比較例 11
配合 (重量部)									
ゴム (A)	100	100	100	100	90	90	80	100	100
	-	-	-	-	10	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	20	-	-
架橋剤 (F)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.5	0.5	0.5	0.15	0.15
	0.60	0.60	0.60	0.60	2	2	2	0.60	0.60
	0.30	0.30	0.30	0.30	1	1	1	0.30	0.30
樹脂 (B)	57	44	54	50	57	57	57	61	53
	-	13	3	13	-	-	-	-	-
酸化チタンマスターバッチ (C)	10	10	10	10	10	10	10	3	17
可塑剤 (D)	27	27	27	21	27	27	27	27	27
変性ポリオレフィン (E)	12	-	-	-	10	10	10	10	10
	-	-	6	-	-	-	-	-	-
	-	15	-	10	-	-	-	-	-
合計	207.05	210.05	201.05	205.05	207.50	207.50	207.50	202.05	214.05
酸化チタン比率 [重量%]	6.0	6.0	6.0	5.5	6.0	6.0	6.0	1.9	9.7
可塑剤比率 [重量%]	30	30	30	23	30	30	30	30	30
変性ポリオレフィン比率 [重量%]	11	13	5.7	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
初期耐久性 (×10 ⁴ 回)	1000	930	940	880	590	650	720	1000	35
SW試験後耐久性 (×10 ⁴ 回)	610	550	550	480	330	350	420	30	30

比較例 1 2 ~ 2 2材料作製方法

表 V に示す配合に従って、ゴム (A) およびカーボンブラック、架橋剤 (F) をバンバリーミキサー (神戸製鋼所製) にて 100℃ 2 分混練してからゴムペレタイザー (森山製作所製) にて 100℃ でペレット状のゴム組成物に加工した。次に 2 軸混練機 (TEX 44、日本製鋼所) を用いてまず樹脂 (B) と可塑剤 (D) を 230℃ で混練して樹脂組成物とし、ストランド状に押出してペレット状にカットした。次にゴム組成物と樹脂組成物、変性ポリオレフィンおよび老化防止剤を 2 軸混練機で 230℃ で混練してストランド状に押出してペレット状にカットした。作製したペレットは T-ダイ成形機にて 230℃ にて 1 mm 厚のシート状に加工した。

得られたシートの評価結果は表 V に示す。

表 V

	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22
配合 (重量部)											
ゴム (A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	-	5	15	-	-	-	-	-	3	-	-
炭酸カルシウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
架橋剤 (F)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	10	0.15
亜鉛華	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
ステアリン酸	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
ステアリン酸亜鉛	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63
樹脂 (B)											
ナイロン6,66	-	-	-	1	5	-	-	-	1	-	-
6PPD	-	-	-	-	-	1	10	-	0.5	-	-
HALS	-	-	-	-	-	1	-	-	0.5	-	-
UVA	-	-	-	-	-	1	-	10	0.5	-	-
BBSA	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
Mah-EEA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
可塑剤 (D)	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
変性ポリオレフィン (E)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
合計	201.05	206.05	216.05	202.05	206.05	203.05	211.05	211.05	206.05	210.9	211.05
酸化チタン比率 [重量%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
可塑剤比率 [重量%]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
変性ポリオレフィン比率 [重量%]	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
初期耐久性 (×10 ⁴ 回)	1000	820	70	920	スコーチ・ 混練不可	890	30	18	720	890	620
SW試験後耐久性 (×10 ⁴ 回)	1	28	50	12		3	1	0.5	60	0.1	0.1

タイヤ評価試験

前記方法で作製したエラストマー組成物のペレットを230℃のインフレーション成形にて15インチの円筒状に押出した。押出した円筒を周方向にカットしてタイヤ用インナーライナー部材を作製した。この部材を用い、180℃で10分加硫して195/65R15のタイヤを作製した。

195/65R15のタイヤ（リム15×6JJ）を使用して、各試験タイヤをリムサイズ15×6JJリムに装着した後、空気圧140kPa、-20℃雰囲気下、荷重6.1kNの条件にて、直径1707mmのドラム上を速度80km/hで最大走行距離1500kmまで走行させ、インナーライナー表面を観察した。新品は作製したタイヤをそのまま試験し、6ヶ月屋外暴露は作製したタイヤを十分日光に晒される屋外にて6ヶ月放置した後試験を行った。

判定は試験後リムからタイヤをはずして内面観察を行い、インナーライナー上のCrack1つの大きさが10mm以下、Crack総数が10個以内のものをOKとし、大きさまたは数が規定を超えるものをNG（不良）とした。結果は表VI～表VIIIに示す。

表VI (タイヤ評価結果: 195 / 65R15 - 20°C)

	実施例 4	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 17
新品	2 mm以下 × 3	5 mm以下 × 2	クラック なし	1 mm × 1	2 mm以下 × 3	クラック なし	1 mm × 2	1 mm × 2
6ヶ月屋外 暴露後	5 mm以下 × 3	8 mm以下 × 5	クラック なし	1 mm × 1	5 mm以下 × 3	5 mm以下 × 5	1 mm × 2	1 mm × 2
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

表VII (タイヤ評価結果：195/65R15-20°C)

	実施例18	実施例19	実施例20	比較例2	比較例5	比較例10	比較例11	比較例13
新品	1mm×1	クラックなし	1mm×1	5mm以下×3	2mm以下×3	クラックなし	5mm以下多数	1mm×2
6ヶ月屋外暴露後	1mm×1	クラックなし	1mm×1	5mm以下クラック多数	5mm以下クラック多数	50mm以下クラック多数	20mm以下クラック15個	5mm以下クラック多数
判定	OK	OK	OK	NG	NG	NG	NG	NG

表Ⅷ（タイヤ評価結果：195/65R15-20℃）

	比較例 15	比較例 20
新品	1 mm×1	2 mm 以下 × 3
6ヶ月屋外 暴露後	50mm 以下 Crack 多数	10mm 以下 Crack 20個
判定	NG	NG

産業上の利用可能性

本発明によれば、ブチル系ゴム（A）／ナイロン樹脂（B）をブレンドしたエラストマー組成物をタイヤ用インナーライナーとして使用した場合にも、タイヤを販売店などの店頭で長期間屋外展示しても、ゴムの紫外線劣化を防止することができるので、その特性を低下させることなく、利用できるようになる。またタイヤ製造上の都合により、タイヤ内面にカーボンブラックを含有した離型剤を塗布する例もあり、この場合には空気入りタイヤのインナーライナーの表面に離型剤が存在することによってゴムの紫外線劣化はある程度防止されるが、本発明によれば、カーボンブラック含有の離型剤を使用しなくても、紫外線劣化を抑制できるため、インナーライナーとして空気入りタイヤに安定した特性を付与することができる。

請 求 の 範 囲

請求項 1 .

(i) イソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物又は(ii) ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム及びポリイソブチレンゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムとイソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物とのブレンド物であるブチル系ゴム(A)が分散相であり、ナイロン11、ナイロン6/66共重合体、ナイロン6及びナイロン66から選ばれる少なくとも1種もしくはそれらの任意のブレンド物から選ばれるナイロン樹脂(B)がマトリクス相であるブチル系ゴム/ナイロン樹脂ブレンド組成物のマトリクス相に、酸化チタン(C)をナイロン樹脂(B)の重量に対して2.5~8重量%を配合してなるエラストマー組成物。

請求項 2 .

前記ブチル系ゴム(A)がイソブチレンとパラメチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物である請求項1に記載のエラストマー組成物。

請求項 3 .

前記ナイロン樹脂(B)がナイロン6/66共重合体である請求項1又は2に記載のエラストマー組成物。

請求項 4 .

前記ナイロン樹脂(B)がナイロン6/66共重合体とナイロン6とのブレンド物である請求項1又は2に記載のエラストマー組成物。

請求項 5 .

前記ナイロン樹脂(B)用可塑剤(D)を配合した請求項1~4

のいずれか 1 項に記載のエラストマー組成物。

請求項 6 .

前記可塑剤 (D) の配合量がナイロン樹脂 (B) の重量に対して 10 ~ 40 重量%である請求項 5 に記載のエラストマー組成物。

請求項 7 .

前記可塑剤 (D) の配合量がナイロン樹脂 (B) の重量に対して 20 ~ 35 重量%である請求項 5 に記載のエラストマー組成物。

請求項 8 .

前記可塑剤 (D) がブチルベンゼンスルホンアミドである請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のエラストマー組成物。

請求項 9 .

変性ポリオレフィン (E) を、ブチル系ゴム (A) とナイロン樹脂 (B) との相溶化剤として、ブチル系ゴム (A) とナイロン樹脂 (B) との混練時に配合した請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のエラストマー組成物。

請求項 10 .

前記変性ポリオレフィン (E) の配合量がブチル系ゴム (A) の重量に対して 1 ~ 15 重量%である請求項 9 に記載のエラストマー組成物。

請求項 11 .

前記変性ポリオレフィン (E) の配合量がブチル系ゴム (A) の重量に対して 5 ~ 12 重量%である請求項 9 に記載のエラストマー組成物。

請求項 12 .

前記変性ポリオレフィン (E) が無水マレイン酸変性エチレンエチルアクリレート共重合体である請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のエラストマー組成物。

請求項 13.

前記変性ポリオレフィン（E）がエチレンプロピレン共重合体、エチレンブテン共重合体、エチレンヘキセン共重合体又はエチレンオクテン共重合体の無水マレイン化物である請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載のエラストマー組成物。

請求項 14.

請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のエラストマー組成物が、架橋剤（F）を配合してブチル系ゴム（A）とナイロン樹脂（B）との混練中にブチル系ゴム（A）を動的に架橋させたものであるエラストマー組成物。

請求項 15.

架橋剤（F）とブチル系ゴム（A）を先に混練してゴム組成物とし、次いでナイロン樹脂（B）と混練して、ブチル系ゴム（A）を動的に架橋させた請求項 14 に記載のエラストマー組成物。

請求項 16.

請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載のエラストマー組成物をインナーライナーとして用いた空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2009/060821
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C08L23/28(2006.01)i, B60C5/14(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/435(2006.01)i, C08L77/00(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)
 C08L23/28, B60C5/14, C08J3/24, C08K3/22, C08K5/435, C08L77/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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	WO 2007/050071 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS, INC., THE YOKOHAMA RUBER CO., LTD.), 03 May, 2007 (03.05.07), Claim 1; pages 11, 12, 15, 25, 26, 32 to 35, 42, 44 to 46; examples & JP 2009-513772 A & US 2008/0255310 A1 & EP 1940946 A1 & CA 2627346 A & CN 101316891 A	1-16
Y	JP 3-265662 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 26 November, 1991 (26.11.91), Claims; page 2, lower right column to page 4, upper column; examples (Family: none)	1-16

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 04 September, 2009 (04.09.09)	Date of mailing of the international search report 15 September, 2009 (15.09.09)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060821

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 64-6043 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 January, 1989 (10.01.89), Claims; page 2; page 4, upper left column; examples (Family: none)	1-16
Y	JP 2006-514140 A (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS, INC., THE YOKOHAMA RUBER CO., LTD.), 27 April, 2006 (27.04.06), Claims; Par. Nos. [0001], [0002], [0007], [0008]; examples & WO 2004/081099 A1 & US 2007/0060684 A1 & EP 001599534 A1 & CA 2516055 A & CN 1751086 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/28(2006.01)i, B60C5/14(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/435(2006.01)i, C08L77/00(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. C08L23/28, B60C5/14, C08J3/24, C08K3/22, C08K5/435, C08L77/00

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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	WO 2007/050071 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS, INC., THE YOKOHAMA RUBER CO, LTD.) 2007.05.03、特許請求の範囲、1, 11, 12、15, 25, 26、32~35、42, 44~46頁、実施例 & JP 2009-513772 A & US 2008/0255310 A1 & EP 1940946 A1 & CA 2627346 A & CN 101316891 A	1-16

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

04.09.2009

国際調査報告の発送日

15.09.2009

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)	4 J	6 9 5 8
船岡 嘉彦		
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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
Y	JP 3-265662 A (日本合成ゴム株式会社) 1991. 11. 26、特許請求の範囲、2頁右下欄～4頁上欄、実施例 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 64-6043 A (日本ゼオン株式会社) 1989. 01. 10、特許請求の範囲、2頁、4頁左上欄、実施例 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2006-514140 A (エクソンモービル ケミカル パテント、インコーポレイテッド、横浜ゴム株式会社) 2006. 04. 27、特許請求の範囲、段落【0001】、【0002】、【0007】、【0008】、実施例 & WO 2004/081099 A1 & US 2007/0060684 A1 & EP 0 015 995 34 A1 & CA 2 516 055 A & CN 1 751 086 A	1-16