



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106715531 B

(45)授权公告日 2019.08.06

(21)申请号 201580052488.5

(22)申请日 2015.09.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106715531 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(30)优先权数据
2014-199162 2014.09.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.03.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/077611 2015.09.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/052563 JA 2016.04.07

(73)专利权人 株式会社普利司通
地址 日本东京都

(72)发明人 伊藤夕记

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C08G 69/40(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)
B60C 5/01(2006.01)
C08L 21/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 103189215 A, 2013.07.03, 权利要求1-14.

CN 106715596 A, 2017.05.24, 说明书第14, 242-248段.

US 4873296 A, 1989.10.10, 权利要求1-9.
CN 102939210 A, 2013.02.20, 权利要求1-31.

JP 2014037551 A, 2014.02.27, 权利要求1-37, 说明书第193-195段.

审查员 张旭

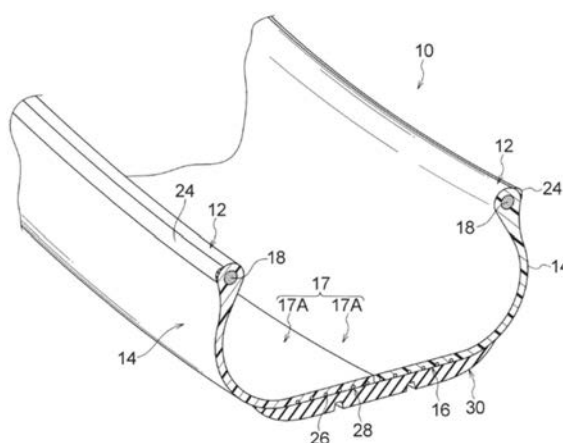
权利要求书1页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

轮胎

(57)摘要

轮胎包括由树脂材料形成的环状的轮胎骨架体。所述树脂材料包括热塑性弹性体,所述热塑性弹性体包括硬链段(HS)和软链段(SS),并且所述热塑性弹性体的分子链末端的55%以上是硬链段(HS)。



1. 一种轮胎,包括由树脂材料形成且为环状的轮胎骨架体,
所述树脂材料包括热塑性弹性体,所述热塑性弹性体包括硬链段(HS)和软链段(SS),
并且所述热塑性弹性体的分子链末端的60%以上是所述硬链段(HS),
所述热塑性弹性体是聚酰胺系热塑性弹性体,
所述聚酰胺类热塑性弹性体包含作为硬链段(HS)的聚酰胺并且包含选自聚乙二醇和聚丙二醇中的至少一种作为软链段(SS)。
2. 根据权利要求1所述的轮胎,其中热塑性弹性体中末端残存的软链段的反应性官能团的量为10mmol/kg以下。
3. 根据权利要求2所述的轮胎,其中所述反应性官能团选自由-OH,-NH₂和-COOH组成的组。
4. 根据权利要求1所述的轮胎,其中所述热塑性弹性体的数均分子量为15,700~200,000。
5. 根据权利要求1所述的轮胎,其中相对于所述热塑性弹性体的总量,所述热塑性弹性体中的硬链段的含量为5~95质量%。
6. 根据权利要求1所述的轮胎,其中相对于所述热塑性弹性体的总量,所述热塑性弹性体中的软链段的含量为10~90质量%。
7. 根据权利要求1所述的轮胎,其中所述热塑性弹性体中的所述硬链段与软链段的质量比为30/70~80/20。
8. 根据权利要求1所述的轮胎,其中所述树脂材料中的树脂成分的含量相对于所述树脂材料的总量为50质量%以上。
9. 根据权利要求1所述的轮胎,其中所述树脂材料的拉伸屈服强度为5MPa以上。
10. 根据权利要求1所述的轮胎,其中所述树脂材料的拉伸屈服伸长率为10%以上。
11. 根据权利要求1所述的轮胎,其中所述树脂材料的拉伸断裂伸长率为50%以上。

轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种安装至轮辋的轮胎,并且特别涉及一种胎身的至少一部分由树脂材料形成的轮胎。

背景技术

[0002] 由例如橡胶、有机纤维材料和钢构件等构成的充气轮胎已经用于例如乘用车等的车辆。

[0003] 近年来,考虑到其轻量化、容易成形和容易回收,已经研究了使用树脂材料,特别地,热塑性树脂和热塑性弹性体作为轮胎材料。从提高生产性例如能够注射成形的观点,这些热塑性高分子材料(例如热塑性弹性体和热塑性树脂材料)具有很多优势。例如,日本专利申请特开(JP-A) No. 2012-46030提出了使用聚酰胺系热塑性弹性体作为热塑性高分子材料生产的轮胎。

发明内容

[0004] 发明要解决的问题

[0005] 与传统橡胶轮胎相比,使用热塑性高分子材料生产的轮胎容易制造并且成本较低。然而,从提供低滚动阻力(低损耗性)的观点,与传统橡胶轮胎相比,仍有改善的空间。此外,使用热塑性弹性体制造轮胎时,需要实现能与传统橡胶轮胎相比不逊色的性能,同时也需要实现高制造效率和低成本。

[0006] 此外,期望使用热塑性弹性体的轮胎具有作为轮胎性能的弹性模量和低损耗性两者均优异的性能,从而可兼顾两种性能。

[0007] 鉴于上述情况,本发明的目的是提供一种轮胎,其使用树脂材料形成并且实现期望的弹性模量以及优异的低损耗性。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] [1]一种轮胎,其包括由树脂材料形成的环状的轮胎骨架体,所述树脂材料包括热塑性弹性体,所述热塑性弹性体包括硬链段(HS)和软链段(SS),并且所述热塑性弹性体的分子链末端的55%以上是硬链段(HS)。

[0010] 发明的效果

[0011] 根据本发明,可以提供一种使用树脂材料形成并且实现期望的弹性模量以及优异的低损耗性的轮胎。

附图说明

[0012] 图1A是说明根据本发明的一个实施方案的轮胎的一部分的截面的透视图。

[0013] 图1B是根据本发明的一个实施方案的轮胎的胎圈部在胎圈部安装至轮辋状态时的截面图。

[0014] 图2是沿着轮胎旋转轴的截面图,其表明其中增强帘线包埋入根据本发明的第一

实施方案的轮胎的胎身的胎冠部的状态。

具体实施方式

[0015] 根据本发明的轮胎包括树脂材料(即,至少使用树脂材料形成)并且包括环状的轮胎骨架体。树脂材料包括热塑性弹性体,热塑性弹性体包括硬链段(HS)和软链段(SS),热塑性弹性体的分子链末端的55%以上是硬链段(HS)。

[0016] 以下说明热塑性弹性体的分子链末端。

[0017] 各热塑性弹性体分子链每分子具有两个末端(线性分子链结构)。热塑性弹性体的各末端具有硬链段(HS)或软链段(SS)。在根据本发明的热塑性弹性体中,分子链末端的总数的55%以上是硬链段(HS)。

[0018] 在根据本发明的轮胎中,树脂材料中包括的热塑性弹性体包括硬链段和软链段,并且由于该构造,可以获得这些链段的特性。期望使用热塑性弹性体制造的轮胎实现与传统橡胶轮胎相当的性能。然而,不容易兼顾实现关于弹性模量和低损耗性的良好的轮胎性能。

[0019] 为了解决该问题,使根据本发明的轮胎中的树脂材料中包括的热塑性弹性体具有其中分子链末端的55%以上是硬链段(HS)的结构。位于末端的HS部分具有高的分子迁移性和结晶倾向。因此,当热塑性弹性体具有其中末端的HS的百分比高于末端的SS的百分比的结构时,位于热塑性弹性体的末端的HS部分倾向于结晶,并且由于热塑性弹性体材料的硬化,增加的结晶度提高弹性模量,并且还产生减少自由末端的效果,从而降低损耗。

[0020] 由于上述,获得了期望的弹性模量和优异的低损耗性。

[0021] 《树脂材料》

[0022] <热塑性弹性体>

[0023] 用作树脂材料的热塑性弹性体包括硬链段(HS)和软链段(SS),并且分子链末端的55%以上是硬链段(HS)。

[0024] 树脂材料还可以包括除上述特定热塑性弹性体之外的热塑性弹性体以及任选的组分。本说明书中使用的术语“树脂”的范围包括热塑性树脂和热固性树脂,但不包括天然橡胶。

[0025] 热塑性弹性体可以包括硬链段(HS)和软链段(SS)之间的结合部。本说明书中使用的“结合部”是连接2个以上链段的结合部,即,硬链段和软链段之间的结合部。结合部的实例包括使用扩链剂形成的结合部,其将在后面描述。

[0026] 当热塑性弹性体包括结合部时,即,当使用扩链剂时,扩链剂的含量优选设定为使得用作软链段的原料的单体分子的羟基或氨基与扩链剂分子的羧基基本上等摩尔。

[0027] -分子链末端的硬链段(HS)百分比-

[0028] 在上述热塑性弹性体中,分子链末端为硬链段(HS)的百分比(末端为硬链段(HS)的数/末端的总数 $\times 100$,以下也简称为“末端HS百分比”)为55%以上。如果末端HS百分比小于55%,不能同时实现期望的弹性模量和优异的低损耗性。

[0029] 末端HS百分比更优选为60%以上,进一步更优选为70%以上。更优选为接近100%的值。

[0030] -末端HS百分比的测定方法-

[0031] 分子链末端为硬链段(HS)的百分比(末端HS百分比)可通过分子链末端为软链段(SS)的百分比(末端SS百分比)计算确定。更具体地,可通过将末端残存的软链段的反应性官能团(例如,-OH、-NH₂或-COOH)数除以末端的总数得到的值计算末端HS百分比。

[0032] (i) 当软链段的反应性官能团为“-OH”时

[0033] 首先,测定1g热塑性弹性体中末端残存的软链段的羟基(-OH)的羟值[OH](mg KOH/g)。

[0034] 1g热塑性弹性体中末端羟基的羟值[OH](mg KOH/g)可以根据日本工业标准(JIS) K1557-1进行测定。具体地,精确称量约1g样品(W(g)),并且使用乙酸酐首先将样品中的OH基团乙酰化。用0.5mol/l氢氧化钾乙醇溶液滴定未被乙酰化消耗的乙酸部分(A(ml))。假设通过空白试验获得的结果为B(ml),根据下式获得羟值[OH](mg KOH/g):

[0035] $[OH] = (A-B) \times F \times 28.05/W$

[0036] 在该式中,F表示0.5mol/l氢氧化钾乙醇溶液的因子;28.05是氢氧化钾(KOH)的分子量 $\times 0.5$ 的值。

[0037] 羟值[OH](mg KOH/g)表示将1g热塑性弹性体中末端残存的软链段的反应性官能团乙酰化所需的氢氧化钾的毫克数(mg)。因此,将羟值除以1000,再除以氢氧化钾(KOH)的分子量(56.1),然后乘以阿伏伽德罗常数 $N_A (=6.02 \times 10^{23} \text{ (分子/mol)})$,从而提供每克热塑性弹性体末端残存的软链段的反应性官能团数($[OH]/1000/56.1 \times N_A$ (基团/g))。

[0038] 另外,热塑性弹性体的数均分子量 M_n 通过GPC(凝胶渗透色谱仪;测定方法将在后面描述)测定。数均分子量 M_n 等于每摩尔的质量(g/mol)。因此,数均分子量 M_n 除以阿伏伽德罗常数 $N_A (=6.02 \times 10^{23} \text{ (分子/mol)})$,以提供每分子热塑性弹性体的质量(M_n/N_A (g/分子))。由每分子质量的倒数($1/M_n \times N_A$),得到1g热塑性弹性体中包括的分子数(分子/g)。将得到的值乘以1分子热塑性弹性体中存在的末端数(=2),从而得到1g热塑性弹性体中包括的末端总数($1/M_n \times N_A \times 2$ (末端/g))。

[0039] 然后,根据将每克热塑性弹性体末端残存的软链段中的反应性官能团数($[OH]/1000/56.1 \times N_A$ (基团/g))除以1g热塑性弹性体中包括的末端总数($1/M_n \times N_A \times 2$ (末端/g)),进一步乘以100的等式($= [OH]/1000/56.1 \times N_A / 1 \times M_n / N_A / 2 \times 100$)得到末端SS百分比;即,根据下式得到末端SS百分比:

[0040] 末端SS百分比(%) = $[OH]/1000/56.1 \times M_n / 2 \times 100$

[0041] 此外,根据从100减去末端SS百分比的等式,即,根据下式得到分子链末端为硬链段(HS)的百分比(末端HS百分比):

[0042] 末端HS百分比(%) = $100 - [OH]/1000/56.1 \times M_n / 2 \times 100$

[0043] 在该式中,[OH]表示热塑性弹性体的羟值[OH](mg KOH/g), M_n 表示热塑性弹性体的数均分子量。

[0044] (ii) 当软链段的反应性官能团为“-NH₂”时

[0045] 首先,计算1g热塑性弹性体中末端氨基的克当量[NH₂](geq/g)。

[0046] 末端氨基的克当量[NH₂](geq/g)的测定可以如下进行。精确称量约1g样品(W(g)),将样品溶于35ml苯酚中,向其中加入2ml甲醇,形成样品溶液。使用百里酚蓝作为指示剂,用0.01N HCl水溶液进行滴定(X(ml))。假设通过空白试验得到的结果为a(ml),根据下式得到末端氨基的克当量[NH₂](geq/g):

[0047] $[\text{NH}_2] = (X-a)/W \times 0.01$

[0048] 克当量 $[\text{NH}_2]$ (geq/g) 等于 1g 热塑性弹性体中末端残存的软链段的反应性官能团的摩尔数 (mol/g)。因此, 将克当量 $[\text{NH}_2]$ 乘以阿伏伽德罗常数 $N_A (=6.02 \times 10^{23}$ (分子/mol)), 从而提供每克热塑性弹性体末端残存的软链段的反应性官能团数 ($[\text{NH}_2] \times N_A$ (基团/g))。

[0049] 另外, 热塑性弹性体的数均分子量 M_n 通过 GPC (凝胶渗透色谱仪; 测定方法将在后面描述) 测定。数均分子量 M_n 等于每摩尔的质量 (g/mol)。因此, 数均分子量除以阿伏伽德罗常数 $N_A (=6.02 \times 10^{23}$ (分子/mol)), 以提供每分子热塑性弹性体的质量 (M_n/N_A (g/分子))。由每分子质量的倒数 ($1/M_n \times N_A$), 得到 1g 热塑性弹性体中包括的分子数 (分子/g)。将得到的值乘以 1 分子热塑性弹性体中存在的末端数 (=2), 从而得到 1g 热塑性弹性体中包括的末端总数 ($1/M_n \times N_A \times 2$ (末端/g))。

[0050] 然后, 根据将每克热塑性弹性体末端残存的软链段中的反应性官能团数 ($[\text{NH}_2] \times N_A$ (基团/g)) 除以 1g 热塑性弹性体中包括的末端总数 ($1/M_n \times N_A \times 2$ (末端/g)), 进一步乘以 100 的等式 ($= [\text{NH}_2] \times N_A / 1 \times [M_n] / N_A / 2 \times 100$) 得到末端 SS 百分比, 即, 根据下式得到末端 SS 百分比:

[0051] 末端 SS 百分比 (%) = $[\text{NH}_2] \times M_n / 2 \times 100$

[0052] 此外, 根据从 100 减去末端 SS 百分比的等式, 即, 根据下式得到分子链末端为硬链段 (HS) 的百分比 (末端 HS 百分比):

[0053] 末端 HS 百分比 (%) = $100 - [\text{NH}_2] \times M_n / 2 \times 100$

[0054] 在该式中, $[\text{NH}_2]$ 表示 1g 热塑性弹性体中的末端氨基的克当量 (geq/g), M_n 表示热塑性弹性体的数均分子量。

[0055] (iii) 当软链段的反应性官能团为“-COOH”时

[0056] 除了用末端羧基的克当量 $[\text{COOH}]$ (geq/g) 代替 1g 热塑性弹性体中末端氨基的克当量 $[\text{NH}_2]$ (geq/g) 以外, 根据与“(ii) 当软链段的反应性官能团为“-NH₂”时”中相同的等式计算末端羧基的克当量。

[0057] 末端羧基的克当量 $[\text{COOH}]$ (geq/g) 的测定可如下进行。精确称量约 1g 样品 (W (g)), 并将样品在加热下溶于 35ml 邻甲酚中。在溶液冷却后, 向溶液中加入 20ml 苄醇和 250μl 甲醛, 形成样品溶液。使用 KOH 甲醇溶液 (浓度: 0.1N) 进行电位滴定 (X (ml))。假设通过空白试验得到的结果为 a (ml), 根据下式得到末端羧基的克当量 $[\text{COOH}]$ (geq/g):

[0058] $[\text{COOH}] = (X-a)/W \times 0.1$

[0059] 当软链段的反应性官能团不是上述那些时, 可以通过计算 1g 热塑性弹性体中末端反应性官能团的克当量 (geq/g) 来获得末端 HS 百分比。

[0060] • 末端 HS 百分比的控制方法

[0061] 对用于将分子链末端为硬链段 (HS) 的百分比 (末端 HS 百分比) 调节在上述范围内的方法没有特别限制, 其实例包括以下两种方法。

[0062] 方案 1: 方法包括首先测定热塑性弹性体聚合后的末端 HS 百分比, 追加用于实现期望的末端 HS 百分比所需的硬链段, 使加入的硬链段与热塑性弹性体反应以调节末端 HS 百分比在上述范围内。后来追加的硬链段可以一次加入, 或者分两次以上加入。可以通过调节添加量来调节末端 HS 百分比。

[0063] 方案2:在方法中,使用仅具有一个反应性官能团的材料(单末端改性的硬链段)作为用于热塑性弹性体的聚合的硬链段(HS)的材料。具体地,该方法包括调节单末端改性的硬链段的添加量,以将末端HS百分比调节在上述范围内。该方法可以包括添加仅包括单末端改性的硬链段的用于硬链段的材料,或者包括添加包括单末端改性的硬链段的用于硬链段的材料和具有两个反应性官能团的材料(两末端改性的硬链段)。单末端改性的硬链段的比例越高导致末端HS百分比越高。

[0064] -源自软链段(SS)的末端反应性官能团的量-

[0065] 1kg热塑性弹性体中末端残存的软链段的反应性官能团(例如,-OH、-NH₂或-COOH)的量(mmol/kg)优选为10mmol/kg以下,更优选为8mmol/kg以下,进一步更优选为5mmol/kg以下,更优选为接近0mmol/kg的量。

[0066] 当来自SS的末端反应性官能团的量为10mmol/kg以下时,可以降低由SS的末端的高迁移性引起的损耗的增加。

[0067] 来自SS的末端反应性官能团的量可基于上述末端残存的软链段的反应性官能团(例如,-OH,-NH₂或-COOH)的羟值或克当量的测定方法来测定。

[0068] -分子量-

[0069] 热塑性弹性体的数均分子量例如为15,700~200,000。当数均分子量为15,700以上时,可获得优异的轮辋安装性。当数均分子量为200,000以下时,熔融粘度不会变得过高,结果,在形成轮胎骨架体时,填充不足的发生减少,并且可以使用低成形温度和低模具温度。因此,缩短了循环时间,获得了优异的生产性。

[0070] 热塑性弹性体的数均分子量更优选为20,000~160,000。

[0071] 热塑性弹性体的数均分子量可以通过凝胶渗透色谱仪(GPC)测定。例如,可以使用如Tosoh Corporation制造的HLC-8320GPC EcoSEC的GPC(凝胶渗透色谱仪)。

[0072] 相对于热塑性弹性体的总量,热塑性弹性体中的硬链段的含量优选为5~95质量%,更优选为10~90质量%,并且特别优选为15~90质量%。

[0073] 相对于热塑性弹性体的总量,热塑性弹性体中的软链段的含量优选为10~95质量%,更优选为10~90质量%。

[0074] 当使用扩链剂时,扩链剂的含量优选设定为使用于形成软链段的聚合物分子的末端官能团(例如,羟基或氨基)与扩链剂分子的羧基几乎等摩尔。

[0075] -HS/SS比-

[0076] 从获得轮胎的优异刚性的观点和优异的轮辋安装性的观点,热塑性弹性体中的硬链段(HS)与软链段(SS)的质量比(HS/SS)优选在30/70~80/20的范围内。该质量比更优选在50/50~75/25的范围内。

[0077] 可用于本发明的热塑性弹性体的实例包括如JIS K6418:2007中规定的聚酰胺系热塑性弹性体(Thermoplastic Amid Elastomers,TPAs)、聚烯烃系热塑性弹性体(Thermoplastic PolyOlefins,TPO)、聚苯乙烯系热塑性弹性体(Styrenic Thermoplastic Elastomers,TPS)、聚氨酯系热塑性弹性体(Thermoplastic Polyurethanes,TPU)、热塑性交联橡胶(ThermoPlastic Vulcanizates,TPV)和其它热塑性弹性体(Thermoplastic elastomers other,TPZ)。

[0078] 在这些中,考虑到具有通过加聚反应形成的结合部的这些弹性体的性质可以简单

地通过改变例如结合部的结构来改性,优选聚氨酯系热塑性弹性体(TPU)和聚酰胺系热塑性弹性体(TPA),并且已经建立了其技术。

[0079] 在聚氨酯系热塑性弹性体(TPU)和聚酰胺系热塑性弹性体(TPA)中,由于其高的耐水解性,更优选聚酰胺系热塑性弹性体(TPA)。

[0080] 在以下说明书中,说明作为本发明优选热塑性弹性体的聚酰胺系热塑性弹性体(TPA)和聚氨酯系热塑性弹性体(TPU)。

[0081] (聚酰胺系热塑性弹性体)

[0082] 本发明中使用的术语“聚酰胺系热塑性弹性体”是指如下的热塑性弹性体:其是包括用于形成硬链段的一部分或全部的聚合物和用于形成软链段的一部分或全部的聚合物的共聚物,该硬链段是结晶性的且具有高熔点,该软链段是非结晶性的且具有低玻璃化转变温度,并且用于形成硬链段的一部分或全部的聚合物的主链包括酰胺键(-CONH-)。

[0083] 聚酰胺系热塑性弹性体可以是这样的材料,其中至少聚酰胺形成结晶性的且具有高熔点的硬链段的一部分或全部(优选全部),以及另一聚合物(例如聚酯或聚醚)形成非结晶性的且具有低玻璃化转变温度的软链段的一部分或全部(优选全部)。

[0084] -硬链段-

[0085] 用于形成硬链段的一部分或全部的聚酰胺例如是使用由下式(1)或式(2)表示的单体合成的聚酰胺。

[0086] 当仅具有一个反应性官能团的材料(单末端改性的硬链段)用作硬链段的材料时,可以使用使用单体合成的聚酰胺(以下称为“终止剂”)用以终止聚合并使其中一个末端没有残存反应性官能团。

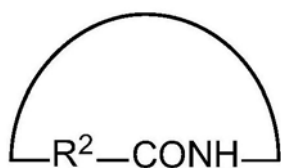
[0087] 式(1)

[0088] $\text{H}_2\text{NR}^1\text{-COOH}$

[0089] 式(1)中, R^1 表示具有2~20个碳原子的烃分子链(例如,具有2~20个碳原子的亚烷基)。

[0090] 式(2)

[0091]



[0092] 式(2)中, R^2 表示具有3~20个碳原子的烃分子链(例如,具有3~20个碳原子的亚烷基)。

[0093] 式(1)中, R^1 优选为具有3~18个碳原子的烃分子链(例如,具有3~18个碳原子的亚烷基),更优选为具有4~15个碳原子的烃分子链(例如,具有4~15个碳原子的亚烷基),且特别优选为具有10~15个碳原子的烃分子链(例如,具有10~15个碳原子的亚烷基)。式(2)中, R^2 优选为具有3~18个碳原子的烃分子链(例如,具有3~18个碳原子的亚烷基),更优选为具有4~15个碳原子的烃分子链(例如,具有4~15个碳原子的亚烷基),且特别优选为具有10~15个碳原子的烃分子链(例如,具有10~15个碳原子的亚烷基)。

[0094] 由上式(1)或式(2)表示的单体的实例包括 ω -氨基酸和内酰胺。用于形成硬链段的一部分或全部的聚酰胺的实例包括 ω -氨基酸的缩聚物、内酰胺的缩聚物、以及二胺

和二羧酸的共缩聚物。

[0095] ω -氨基羧酸的实例包括具有5~20个碳原子的脂肪族 ω -氨基羧酸,例如6-氨基己酸、7-氨基庚酸、8-氨基辛酸、10-氨基癸酸、11-氨基十一烷酸、和12-氨基十二烷酸。内酰胺的实例包括具有5~20个碳原子的脂肪族内酰胺,例如月桂基内酰胺、 ϵ -己内酰胺、十一内酰胺、 ω -庚内酰胺和2-吡咯烷酮。

[0096] 二胺的实例包括二胺化合物,例如,具有2~20个碳原子的脂肪族二胺,例如乙二胺、亚丙基二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十一撑二胺、十二甲撑二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、3-甲基戊二胺、和间二甲苯二胺。二羧酸可以由 $\text{HOOC}-(\text{R}^3)_m-\text{COOH}$ 表示,其中 R^3 表示具有3~20个碳原子的烃分子链,并且 m 表示0或1。二羧酸的实例包括具有2~22个碳原子的脂肪族二羧酸,例如草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二酸。

[0097] 终止剂的实例包括具有 R^A-COOH 结构的单体(其中 R^A 表示具有2~20个碳原子的烃分子链、具有2~20个碳原子的亚烷基、或具有3~20个碳原子的环状结构的官能团)。

[0098] 终止剂的具体实例包括如十二烷酸、己酸、月桂酸和硬脂酸等的饱和脂肪酸,以及如亚油酸和油酸等的不饱和脂肪酸。

[0099] 当终止剂一起聚合时,终止剂用于终止聚合,并使其中一个末端没有残存反应性官能团,由此得到仅单末端改性的聚酰胺。

[0100] 用于形成硬链段的一部分或全部的聚酰胺的实例包括通过 ϵ -己内酰胺的开环缩聚获得的聚酰胺(聚酰胺6)、通过十一烷内酰胺的开环缩聚获得的聚酰胺(聚酰胺11)、通过月桂基内酰胺的开环缩聚获得的聚酰胺(聚酰胺12)、通过12-氨基十二烷酸的缩聚获得的聚酰胺(聚酰胺12)、二胺和二元酸的缩聚聚酰胺(聚酰胺66)、和具有间二甲苯二胺作为结构单元的聚酰胺(酰胺MX)。

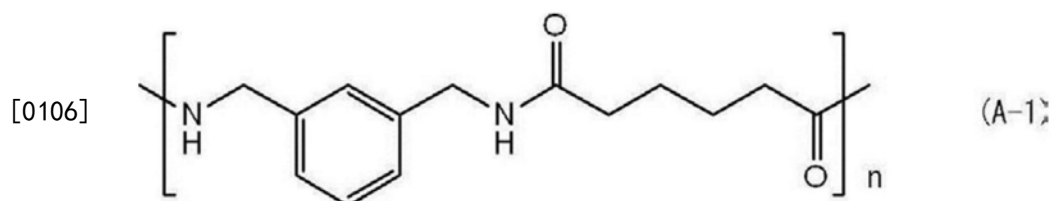
[0101] 聚酰胺6可以由例如 $\{\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}\}_n$ 表示,其中 n 表示重复单元数,其可以自由设定。这里, n 优选为2~100,更优选为3~50。

[0102] 聚酰胺11可以由例如 $\{\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}\}_n$ 表示,其中 n 表示重复单元数,其可以自由设定。这里, n 优选为2~100,更优选为3~50。

[0103] 聚酰胺12可以由例如 $\{\text{CO}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}\}_n$ 表示,其中 n 表示重复单元数,其可以自由设定。这里, n 优选为2~100,更优选为3~50。

[0104] 聚酰胺66可以由例如 $\{\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}\}_n$ 表示,其中 n 表示重复单元数,其可以自由设定。这里, n 优选为2~100,更优选为3~50。

[0105] 具有间二甲苯二胺作为结构单元的酰胺MX可以由例如以下结构单元(A-1)表示,其中, n 表示重复单元数,其可以自由设定;例如, n 优选为2~100,更优选为3~50。



[0107] 聚酰胺系热塑性弹性体优选包括由 $-\{\text{CO}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}\}-$ 表示的单元结构的聚酰胺(聚酰胺12)作为硬链段。如上所述,聚酰胺12可以通过月桂基内酰胺的开环缩聚或通过12-

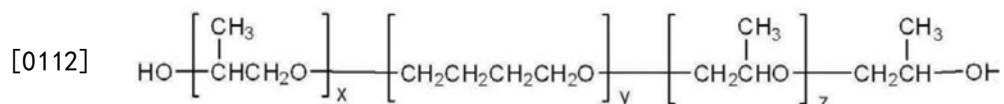
氨基十二烷酸的缩聚获得。

[0108] -软链段-

[0109] 用于形成软链段的一部分或全部的聚合物的实例包括聚酯和聚醚。进一步实例包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇 (PTMG) 和 ABA 型三嵌段聚醚。这些可以单独使用, 或可以两种以上组合使用。可以使用例如通过将氨与聚醚的末端反应获得的聚醚二胺; 例如, 可以使用 ABA 型三嵌段聚醚二胺。

[0110] 此处, “ABA 型三嵌段聚醚” 是指由下式 (3) 表示的聚醚。

[0111] 式 (3)

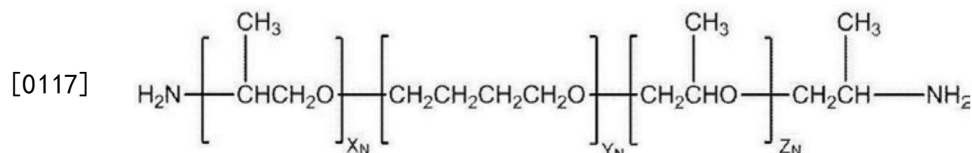


[0113] 式 (3) 中, x 和 z 各自独立地表示 1~20 的整数, y 表示 4~50 的整数。

[0114] 式 (3) 中, x 和 z 各自优选为 1~18 的整数, 更优选为 1~16 的整数, 特别优选为 1~14 的整数, 最优选为 1~12 的整数。式 (3) 中, y 优选为 5~45 的整数, 更优选为 6~40 的整数, 特别优选为 7~35 的整数, 最优选为 8~30 的整数。

[0115] ABA 型三嵌段聚醚二胺是例如由下式 (N) 表示的聚醚二胺。

[0116] 式 (N)



[0118] 式 (N) 中, x_N 和 z_N 各自独立地表示 1~20 的整数, y_N 表示 4~50 的整数。

[0119] 式 (N) 中, x_N 和 z_N 各自优选为 1~18 的整数, 更优选为 1~16 的整数, 特别优选为 1~14 的整数, 最优选为 1~12 的整数。式 (N) 中, y_N 优选为 5~45 的整数, 更优选为 6~40 的整数, 特别优选为 7~35 的整数, 最优选为 8~30 的整数。

[0120] 硬链段和软链段的组合例如是任何上述硬链段的实例和任何上述软链段的实例的组合。其中, 月桂基内酰胺的开环缩聚物和聚乙二醇的组合; 月桂基内酰胺的开环缩聚物和聚丙二醇的组合; 月桂基内酰胺的开环缩聚物和聚四亚甲基醚二醇的组合; 月桂基内酰胺的开环缩聚物和 ABA 型三嵌段聚醚的组合; 月桂基内酰胺的开环缩聚物和 ABA 型三嵌段聚醚二胺的组合; 氨基十二烷酸的缩聚物和聚乙二醇的组合; 氨基十二烷酸的缩聚物与聚丙二醇的组合; 氨基十二烷酸的缩聚物和聚四亚甲基醚二醇的组合; 氨基十二烷酸的缩聚物和 ABA 型三嵌段聚醚的组合; 或氨基十二烷酸的缩聚物与 ABA 型三嵌段聚醚二胺的组合是优选的。此外, 月桂基内酰胺的开环缩聚物和 ABA 型三嵌段聚醚的组合; 月桂基内酰胺的开环缩聚物和 ABA 型三嵌段聚醚二胺的组合; 氨基十二烷酸的缩聚物和 ABA 型三嵌段聚醚的组合; 或氨基十二烷酸的缩聚物与 ABA 型三嵌段聚醚二胺的组合是特别优选的。

[0121] 用于形成软链段的一部分或全部的聚合物可以包括二胺作为单体单元, 例如具有 6~22 个碳原子的支链状饱和二胺、具有 6~16 个碳原子的支链状脂环族二胺、或降冰片烷二胺。具有 6~22 个碳原子的支链状饱和二胺、具有 6~16 个碳原子的支链状脂环族二胺和降冰片烷二胺可以单独使用, 或其两种以上组合使用。这些二胺可以与上述 ABA 型三嵌段聚醚或 ABA 型三嵌段聚醚二胺组合使用。

[0122] 具有6~22个碳原子的支链状饱和二胺的实例包括2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、和2-甲基-1,8-二氨基辛烷。

[0123] 具有6~16个碳原子的支链状脂环族二胺的实例包括5-氨基-2,2,4-三甲基-1-环戊烷甲胺和5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲胺。这些二胺中的每一个可以是顺式或反式,或可以是这些异构体的混合物。

[0124] 降冰片烷二胺的实例包括2,5-降冰片烷二甲胺、2,6-降冰片烷二甲胺、或其混合物。

[0125] 用于形成软链段的一部分或全部的聚合物可以包括除了上述那些以外的其它二胺化合物作为单体单元。其它二胺化合物的实例包括脂肪族二胺,例如乙二胺、亚丙基二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十一撑二胺、二甲撑二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、或3-甲基戊烷亚甲基二胺;脂环族二胺,例如双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基环己基)丙烷、1,3-双氨基甲基环己烷、或1,4-双氨基甲基环己烷;或芳香族二胺,例如间苯二甲胺或对苯二甲胺。

[0126] 这些二胺可以单独使用,或两种以上适当地组合使用。

[0127] -结合部-

[0128] 如上所述,聚酰胺系热塑性弹性体的结合部例如是通过扩链剂进行连接的部分。

[0129] 扩链剂的实例包括二羧酸、二醇和二异氰酸酯。作为二羧酸,可以使用例如选自脂肪族二羧酸、脂环族二羧酸和芳香族二羧酸、或其衍生物组成的组的至少一种。二醇的实例包括脂肪族二醇、脂环族二醇和芳香族二醇。可以使用的二异氰酸酯的实例包括芳香族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯、及其任何混合物。

[0130] 二羧酸的具体实例包括脂肪族二羧酸,包括具有2~25个碳原子的直链脂肪族二羧酸例如己二酸、癸烷二羧酸、草酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸或十二烷二酸;通过甘油三酸酯的分馏获得的不饱和脂肪酸的二聚获得的具有14~48个碳原子的二聚脂肪族二羧酸、和这些二羧酸的氢化产物;脂环族二羧酸,例如1,4-环己烷二羧酸;和芳香族二羧酸,例如对苯二甲酸和间苯二甲酸。在这些中,优选十二烷二酸、二十烷二酸、苯基二乙酸、对苯二甲酸和己二酸。

[0131] 二异氰酸酯的具体实例包括1,5-萘二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物、1,6-己二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、二异氰酸二甲苯酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、四甲代苯二甲撑二异氰酸酯、2,6-二异丙基苯基异氰酸酯、和1,3,5-三异丙基苯-2,4-二异氰酸酯。在这些中,优选芳香族二异氰酸酯,更优选4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0132] 二醇的具体实例包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、环己二醇,环己烷二甲醇、氢化双酚A、双酚A的环氧乙烷加合物、和双酚A的环氧丙烷加合物。在这些中,优选脂肪族二醇,更优选丁二醇。

[0133] -合成方法-

[0134] 聚酰胺系热塑性弹性体可以通过将用于形成硬链段的一部分或全部的聚合物和

用于形成软链段的一部分或全部的聚合物使用已知方法来共聚而合成。例如,聚酰胺系热塑性弹性体可以通过将用作形成硬链段的原料的单体(例如,12-氨基十二烷酸等的 ω -氨基羧酸或例如月桂基内酰胺等的内酰胺,并且如果仅具有一个反应性官能团的材料(单末端改性的硬链段)被聚合,上述终止剂)、用作形成软链段的原料的单体(例如,ABA型三嵌段聚醚或ABA型三嵌段聚醚二胺,如上所述)、以及如果需要的扩链剂(例如,己二酸或癸烷二羧酸),在容器中聚合来获得。特别地,当使用 ω -氨基羧酸作为形成硬链段的原料的单体时,聚酰胺系热塑性弹性体可以通过进行常压下的熔融聚合、或常压下的熔融聚合与进一步的减压下的熔融聚合来合成。当使用内酰胺作为用作形成硬链段的原料的单体时,适当的量的水可以共存,并且聚酰胺系热塑性弹性体可以通过包括在0.1~5MPa的加压下的熔融聚合和接着的常压下的熔融聚合和/或减压下的熔融聚合的方法来制备。这些合成反应可以以分批方式或连续方式进行。为了进行合成反应,可以单独使用分批型反应釜、单槽型或多槽型连续反应装置、管状连续反应装置等,或者以其两种以上适当组合使用。

[0135] 在制备聚酰胺系热塑性弹性体时,聚合温度优选为150℃~300℃,更优选为160℃~280℃。根据要合成的聚酰胺系热塑性弹性体的数均分子量和聚合温度,可以适当地设定聚合时间。例如,聚合时间优选为0.5~30小时,更优选为0.5~20小时。

[0136] 在制备聚酰胺系热塑性弹性体时,根据需要,可以添加用于调节分子量或在成形时稳定熔融粘度的添加剂,添加剂的实例包括单胺或二胺,例如月桂胺、硬脂胺、六亚甲基二胺和间苯撑二甲基二胺;和单羧酸或二羧酸,例如乙酸、苯甲酸、硬脂酸、己二酸、癸二酸和十二烷二酸。只要没有不利地影响根据本发明的效果,则根据要获得的聚酰胺系热塑性弹性体的分子量和粘度,可以适当地选择添加剂。

[0137] 在制备聚酰胺系热塑性弹性体时,根据需要,可以使用催化剂。催化剂例如是含有选自P、Ti、Ge、Zn、Fe、Sn、Mn、Co、Zr、V、Ir、La、Ce、Li、Ca和Hf组成的组的至少一种的化合物。

[0138] 例如,实例包括无机磷化合物、有机钛化合物、有机锆化合物和有机锡化合物。

[0139] 具体地,无机磷化合物的实例包括:含磷的酸,例如磷酸、焦磷酸、多磷酸、亚磷酸和次磷酸;含磷的酸的碱金属盐;或含磷的酸的碱土金属盐。

[0140] 有机钛化合物的实例包括烷氧基钛(例如四丁氧基钛或四异丙氧基钛)。

[0141] 有机锆化合物的实例包括烷氧基锆(例如四丁氧基锆(也表示为“Zr(OBu)₄”或“Zr(OC₄H₉)₄”))。

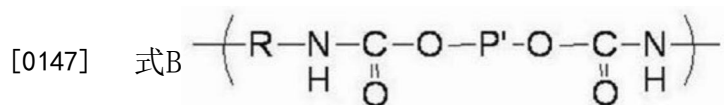
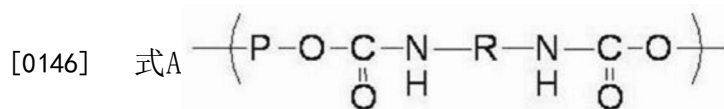
[0142] 有机锡化合物的实例包括二锡氧烷化合物(例如1-羟基-3-异硫氰酸酯基-1,1,3,3-四丁基二锡氧烷)、乙酸锡、二月桂酸二丁基锡、或水合氧化氢氧化丁基锡(butyltin hydroxide oxide hydrate)。

[0143] 只要能够迅速获得期望的产物,对催化剂的添加量和催化剂的添加时间没有特别限制。

[0144] (聚氨酯系热塑性弹性体)

[0145] 聚氨酯系热塑性弹性体例如以下的材料,其中至少聚氨酯通过物理聚集(physical aggregation)形成假交联(pseudo-crosslinks)而构成硬链段的一部分或全部,其它聚合物构成非结晶性的且具有低玻璃化转变温度的软链段的一部分或全部。例如,聚氨酯系热塑性弹性体例如是包括包含由下式A表示的单元结构的软链段和包含由下式B

表示的单元结构的硬链段的共聚物。



[0148] -软链段-

[0149] 在式A中,P表示长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯。在式A或式B中,R表示脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃。在式B中,P'表示短链脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃。

[0150] 在式A中,由P表示的长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯可以具有例如500~5,000的分子量。P使用包含由P表示的长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯的二醇化合物形成。此类二醇化合物的实例包括具有在上述范围内的分子量的聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇、聚(己二酸丁二醇酯)二醇、聚-ε-己内酯)二醇、聚(碳酸亚己基酯)二醇和ABA型三嵌段聚醚(如上所述)。

[0151] 这些可以单独使用,或两种以上组合使用。

[0152] 在式A中,R使用包含由R表示的脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃的二异氰酸酯化合物形成。包含由R表示的脂肪族烃的脂肪族二异氰酸酯化合物的实例包括1,2-亚乙基二异氰酸酯、1,3-亚丙基二异氰酸酯、1,4-丁烷二异氰酸酯和1,6-亚己基二异氰酸酯。

[0153] 包含由R表示的脂环族烃的二异氰酸酯化合物的实例包括1,4-环己烷二异氰酸酯和4,4'-环己烷二异氰酸酯。此外,包含由R表示的芳香族烃的芳香族二异氰酸酯化合物的实例包括4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。

[0154] 这些可以单独使用或两种以上组合使用。

[0155] -硬链段-

[0156] 在式B中,由P'表示的短链脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃具有例如小于500的分子量。使用包含由P'表示的短链脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃的二醇化合物形成P'。含有由P'表示的短链脂肪族烃的脂肪族二醇化合物的实例包括二醇类和聚亚烷基二醇类。其实例包括乙二醇、丙二醇、三亚甲基二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇和1,10-癸二醇。

[0157] 此外,含有由P'表示的脂环族烃的脂环族二醇化合物的实例包括环戊烷-1,2-二醇、环己烷-1,2-二醇、环己烷-1,3-二醇、环己烷-1,4-二醇、和环己烷-1,4-二甲醇。

[0158] 含有由P'表示的芳烃的芳香族二醇化合物的实例包括氢醌、间苯二酚、氯代氢醌、溴代氢醌、甲基氢醌、苯基氢醌、甲氧基氢醌、苯氧基氢醌、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二羟基二苯基甲烷、双酚A、1,1-二(4-羟基苯基)环己烷、1,2-双(4-羟基苯氧基)乙烷、1,4-二羟基萘和2,6-二羟基萘。

[0159] 这些可以单独使用或两种以上组合使用。式B中的R的说明与式A中的R的说明相同。

[0160] -结合部-

[0161] 结合部可以是经由例如扩链剂进行连接的部分。扩链剂的实例包括聚酰胺系热塑

性弹性体的说明中列出的上述扩链剂实例。在这些中,聚氨酯系热塑性弹性体的扩链剂优选为十二烷二酸、二十烷二酸、苯基二乙酸、对苯二甲酸或己二酸。

[0162] 聚氨酯系热塑性弹性体可以通过使用已知的方法将用于形成硬链段的一部分或全部的聚合物和用于形成软链段的一部分或全部的聚合物共聚来合成。

[0163] 树脂材料可以根据需要包括各种添加剂,例如橡胶、各种填料(例如,二氧化硅、碳酸钙和粘土)、抗老化剂、油类、增塑剂、着色剂、耐候剂和增强剂。对树脂材料(轮胎骨架体)中的添加剂的含量没有特别限制,可以在不损害根据本发明的效果的范围内适当地使用添加剂。当将非树脂成分例如添加剂添加至树脂材料时,树脂材料中的树脂成分的含量相对于树脂材料的总量优选为50质量%以上,更优选为90质量%以上。树脂材料中树脂成分的含量是从树脂成分的总量中减去各种添加剂的总含量后剩余的余量。

[0164] <树脂材料的物性>

[0165] 以下描述形成轮胎骨架体的一部分或全部的树脂材料的优选的物性。根据本发明的轮胎骨架体使用树脂材料形成。

[0166] 树脂材料(轮胎骨架体)的熔点(或软化点)通常是100℃~350℃,优选为约100℃~250℃。从轮胎生产性的观点,熔点(软化点)优选为120℃~250℃,更优选为120℃~200℃。

[0167] 当使用具有熔点为120℃~250℃的树脂材料时,例如,在通过将轮胎骨架体的分割体(骨架片)通过在120℃~250℃的环境温度下熔合来形成的轮胎骨架体中,轮胎骨架片之间的粘合强度是充分的。因此,根据本发明的轮胎在行驶时具有优异的耐久性,例如优异的耐穿刺性或耐磨耗性。上述加热温度优选是高于形成轮胎骨架体的一部分或全部的树脂材料的熔点(或软化点)10℃~150℃的温度,并且更优选是高于形成轮胎骨架体的一部分或全部的树脂材料的熔点(或软化点)10℃~100℃的温度。

[0168] 树脂材料可以通过以下来获得:根据需要添加各种添加剂,并且将所得物使用已知方法(例如熔融混合)来适当地混合各组分。如果需要,通过熔融混合获得的树脂材料可以在成形为颗粒状之后使用。

[0169] 树脂材料(轮胎骨架体)本身的日本工业标准(JIS) K7113:1995定义的拉伸屈服强度优选为5MPa以上,更优选为5MPa~20MPa,进一步优选为5MPa~17MPa。当树脂材料的拉伸屈服强度为5MPa以上时,树脂材料可以承受由于在行驶时施加至轮胎的负荷导致的变形。

[0170] 树脂材料(轮胎骨架体)本身的JIS K7113:1995定义的拉伸屈服伸长率优选为10%以上,更优选为10%~70%,进一步优选为15%~60%。当树脂材料的拉伸屈服伸长率为10%以上时,弹性区域大,并且气密性改善。

[0171] 树脂材料(轮胎骨架体)本身的JIS K7113:1995定义的拉伸断裂伸长率优选为50%以上,更优选为100%以上,进一步优选为150%以上,特别优选为200%以上。当树脂材料的拉伸断裂伸长率为50%以上时,轮辋安装性优异,并且轮胎耐冲击时的破坏。

[0172] 树脂材料(轮胎骨架体)本身的ISO 75-2或ASTM D648中定义的载荷挠曲温度(deflection temperature under load)(在0.45MPa的载荷下)优选为50℃以上,优选为50℃~150℃,更优选为50℃至130℃。当树脂材料的载荷挠曲温度是50℃以上时,即使在生产轮胎时进行硫化的情况下,可以抑制轮胎骨架体的变形。

[0173] [第一实施方案]

[0174] 参考附图以下描述根据本发明的轮胎的第一实施方案的轮胎。

[0175] 以下描述根据本实施方案的轮胎10。图1A是说明根据本发明的一个实施方案的轮胎的一部分的截面的透视图。图1B是安装至轮辋的胎圈部的截面图。如图1所示,根据本实施方案的轮胎10具有实质上相似于传统的通常充气橡胶轮胎的截面形状。

[0176] 如图1A所示,轮胎10包括胎身17,所述胎身17包括:将与图1B中所示的轮辋20的胎圈座21和轮辋凸缘22接触的一对胎圈部12;在轮胎径向上从胎圈部12各自向外延伸的胎侧部14;和连接一个胎侧部14的轮胎径向的外侧端和另一个胎侧部14的轮胎径向的外侧端的胎冠部16(外周部)。

[0177] 在根据本实施方案的轮胎胎身17中,例如可以使用包括各种添加剂和热塑性弹性体的树脂材料,该热塑性弹性体包括硬链段(HS)和软链段(SS),并且其中分子链末端的55%以上是硬链段(HS)。

[0178] 虽然在本实施方案中胎身17由单一树脂材料制成,但本发明不限于该构成,并且与传统的通常充气橡胶轮胎相似地,具有不同的性能的热塑性树脂材料可以用于胎身17的各部分(例如胎侧部14、胎冠部16和胎圈部12)。另外,增强构件(例如聚合物或金属的纤维、帘线、无纺布或织物)可以埋设入胎身17(例如,在胎圈部12、胎侧部14或胎冠部16中),从而将胎身17由增强构件来增强。

[0179] 根据本实施方案的胎身17是通过将仅由树脂材料形成的一对胎身半体(轮胎骨架片)17A接合在一起来获得的构件。各胎身半体17A通过将一个胎圈部12、一个胎侧部14和半宽度的胎冠部16作为一体来注射成形而形成。胎身17通过以下来形成:将形成的具有相同的环状的胎身半体17A放置为彼此面对,并且将其在轮胎赤道面处接合在一起。胎身17不限于通过将两个构件接合在一起获得的那些,并且可以通过将三个以上部件接合在一起来形成。

[0180] 使用至少上述树脂材料形成的各胎身半体17A可以使用例如真空成形、加压成形、注射成形或熔铸来成形。因此,与如在传统技术中由橡胶形成胎身的情况相比,硫化不是必要的,生产过程可以很大地简化,并且成形时间可以节约。

[0181] 在本实施方案中,胎身半体17A具有左右对称形状,即,一个胎身半体17A具有与另一个胎身半体17A相同的形状。因此,也存在优势:仅需要一种模具来形成胎身半体17A。

[0182] 在本实施方案中,如图1B所示,仅由与用于传统的通常充气轮胎的那些相似的钢丝帘线制成的环状胎圈芯18埋设入各胎圈部12。然而,本发明不限于该构成,并且只要确保胎圈部12具有刚性并且可以成功地进行安装至轮辋20,则胎圈芯18可以省略。代替钢丝帘线,胎圈芯18可以选择性地由例如有机纤维帘线、树脂覆盖的有机纤维帘线、或硬质树脂来形成。

[0183] 在本实施方案中,由与形成胎身17的一部分或全部的树脂材料相比具有更高的密封性的材料例如橡胶等形成的环状密封层24配置在接触轮辋20的胎圈部12的一部分上或至少在接触轮辋20的轮辋凸缘22的胎圈部12的一部分上。密封层24也可以配置在其中胎身17(胎圈部12)和胎圈座21彼此接触的部分。与形成胎身17的一部分或全部的树脂材料相比更软的材料可以用作与形成胎身17的一部分或全部的树脂材料相比具有更高的密封性的材料。作为用于密封层24的橡胶,优选使用:与在传统的通常充气橡胶轮胎的胎圈部的外表面使用的橡胶相同种类的橡胶。可以使用与上述树脂材料相比具有更高的密封性的其它热

塑性树脂(热塑性弹性体)。其它热塑性树脂的实例包括聚氨酯系树脂、聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系热塑性树脂、或聚酯树脂,或任何这些树脂与橡胶或弹性体的共混物。也可以使用热塑性弹性体,例如聚酯系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体、聚苯乙烯系热塑性弹性体、聚烯烃系热塑性弹性体,或这些弹性体的两种以上的组合或任何这些弹性体与橡胶的共混物。

[0184] 如图1所示,将与形成胎身17的一部分或全部的树脂材料相比具有更高的刚性的增强帘线26沿胎身17的圆周方向围绕胎冠部16缠绕。在沿着胎身17的轴向的截面图中,以其中增强帘线26的至少一部分埋设入胎冠部16中的状态,将增强帘线26螺旋缠绕从而形成增强帘线层28。由与形成胎身17的一部分或全部的树脂材料相比具有更高的耐磨耗性的材料例如橡胶等形成的冠部30配置在增强帘线层28的轮胎径向的外周侧上。

[0185] 由增强帘线26形成的增强帘线层28将参考图2在以下描述。图2是沿着轮胎旋转轴的截面图,其说明其中增强帘线埋设入根据第一实施方案的轮胎的胎身的胎冠部的状态。如图2所示,在沿着胎身17的轴向的截面图中,以其中增强帘线26的至少一部分埋设入胎冠部16中的状态,增强帘线26螺旋地缠绕;并且与胎身17的外周部的一部分一起形成由图2中的虚线表明的增强帘线层28。埋设入胎冠部16中的增强帘线26的一部分与形成胎冠部16(胎身17)的一部分或全部的树脂材料紧密接触。金属纤维、有机纤维等的单丝(单线)或例如由成股的钢纤维组成的钢丝帘线等的其中例如上述这些的纤维捻合的复丝(加捻线)可以用作增强帘线26。在本实施方案中,钢丝帘线用作增强帘线26。

[0186] 在图2中的埋设深度L表示沿着轮胎旋转轴方向在胎身17(胎冠部16)中的增强帘线26的埋设深度。在胎冠部16中的增强帘线26的埋设深度L优选为增强帘线26的直径D的 $1/5$ 以上,并且更优选大于增强帘线26的直径D的 $1/2$ 。最优选的是,整个增强帘线26埋设入胎冠部16中。当增强帘线26的埋设深度L大于增强帘线26的直径D的 $1/2$ 时,由于增强帘线26的尺寸,增强帘线26较不可能从埋设部掉出。当增强帘线26全部埋设入胎冠部16中时,表面(外周面)变平,因此,即使当构件配置在其中埋设了增强帘线26的胎冠部16时,可以抑制空气进入增强帘线附近的区域。增强帘线层28对应于配置在传统充气橡胶轮胎的胎体的外周面上的带束部。

[0187] 如上所述,胎面30配置在增强帘线层28的轮胎径向的外周侧上。优选的是,与用于传统的充气橡胶轮胎相同种类的橡胶用作用于胎面30的橡胶。代替胎面30,也可以使用:由与形成胎身17的一部分或全部的树脂材料相比具有更高的耐磨耗性的其它种类的树脂材料形成的胎面。在胎面30中,与传统的充气橡胶轮胎相似,由多个沟槽组成的胎面花纹形成在与路面接触的接触面上。

[0188] 以下描述根据本实施方案的轮胎的制造方法。

[0189] (胎身形成过程)

[0190] 首先,如上所述,胎身半体使用包括根据本实施方案的热塑性树脂弹性体的树脂材料来形成。这些胎身的形成优选通过注射成形来进行。然后,在由薄的金属支承环支承的同时,胎身半体配置为彼此面对。接着,配置在图中未示出的接合模具,从而与胎身半体的抵接部的外周面接触。接合模具构成为使用预定的压力来加压胎身半体17A的接合部(抵接部)处或附近的区域。然后,将胎身半体的接合部处或附近的区域在形成胎身的一部分或全部的树脂材料的熔点(或软化点)以上的温度下加压。当将胎身半体的接合部通过接合模具

加热和加压时,将接合部熔融,并且胎身半体彼此熔合,结果构件一体化从而形成胎身17。虽然胎身半体的接合部在本实施方案中使用接合模具加热,但本发明不限于该构成;胎身半体的加热可以通过使用例如分开提供的高频加热器来进行,或者胎身半体可以通过将接合部预先通过施加热风或用红外线照射等来软化或熔融,并将接合部使用接合模具来加压而接合。

[0191] (增强帘线构件缠绕过程)

[0192] 接下来,尽管在图中未示出,但是增强帘线层28可以通过使用装配有缠绕增强帘线26的卷轴的帘线供给装置、帘线加热装置、各种辊等,将加热的增强帘线26缠绕在胎冠部16的外周表面上以致加热的增强帘线26埋设入胎冠部16的外周面中而形成在胎身17的胎冠部16的外周侧上。

[0193] 以此方法,将增强帘线层28通过将加热的增强帘线26缠绕在胎冠部16的外周面上以致加热的增强帘线26埋设入胎冠部16的外周面中而形成在胎身17的胎冠部16的外周侧上。

[0194] 然后,将带状的硫化的胎面30缠绕在胎身17的外周面上一周,并且将胎面30使用例如粘合剂粘合至胎身17的外周面。例如,用于翻新轮胎的迄今已知的预固化胎冠部可以用作胎面30。该过程是与将预固化的胎冠部粘合至翻新轮胎的壳体的外周面的过程相似的过程。

[0195] 轮胎10可以通过使用例如粘合剂来使仅由硫化橡胶形成的密封层24粘合至胎身17的胎圈部12来完成。

[0196] (作用)

[0197] 在根据本实施方案的轮胎10中,胎身17的一部分或全部包括树脂材料,所述树脂材料包括热塑性弹性体,所述热塑性弹性体包括硬链段(HS)和软链段(SS),并且其中分子链末端的55%以上是硬链段(HS)。由于该构造,根据本实施方案的轮胎10具有期望的弹性模量以及优异的低损耗性。

[0198] 在根据本实施方案的轮胎10中,与树脂材料相比具有更高的刚性的增强帘线26围绕圆周方向在至少使用树脂材料形成的胎身17的胎冠部16的外周面上螺旋缠绕。由于该构成,耐穿刺性、耐切割性和轮胎10在圆周方向上的刚性改善。轮胎10在圆周方向上的刚性的改善抑制了至少使用树脂材料形成的胎身17的蠕变。

[0199] 在沿着胎身17的轴向的截面图(图1所示的截面)中,增强帘线26的至少一部分埋设入至少使用树脂材料形成的胎身17的胎冠部16的外周面中,并且与树脂材料紧密接触。由于该构成,抑制了在生产时的空气的进入,并且抑制了由于例如在行驶时施加的力导致的增强帘线26的移动。因此,抑制了增强帘线26、胎身17和胎面30之间的剥离等发生,并且轮胎10的耐久性改善。

[0200] 如图2所示,增强帘线26的埋设深度L设定为其直径D的1/5以上。由于该构成,有效地抑制在制造时的空气的进入,并且进一步抑制由于例如在行驶时施加的力等导致的增强帘线26的移动。

[0201] 因为仅由金属材料形成的环状胎圈芯18埋设入胎圈部12中,与传统的充气橡胶轮胎相似,胎身17牢固地固定至轮辋20,即,轮胎10牢固地固定至轮辋20。

[0202] 此外,因为仅由与形成胎身17的一部分或全部的树脂材料相比具有更高的密封性

的橡胶材料形成的密封层24配置在接触轮辋20的胎圈部12的区域中,轮胎10和轮辋20之间的密封得到改善。因此,与仅用轮辋20和形成胎身17的一部分或全部的树脂材料进行密封的情况相比,进一步减少了轮胎内部的空气泄漏。此外,通过设置密封层24,提高轮辋安装性。

[0203] 虽然其中加热增强帘线26的构成用于第一实施方案,但可以采用例如其中增强帘线26的外周用与胎身17相同的树脂材料来形成的构成。在此情况下,当覆盖的增强帘线在胎身17的胎冠部16上缠绕时通过将覆盖的树脂材料与增强帘线26一起加热,可以有效地抑制在埋设入胎冠部16中时空气的进入。

[0204] 从制造的观点,螺旋缠绕增强帘线26是容易的。然而,也可以考虑其中配置增强帘线26以致增强帘线在宽度方向上不连续的方法。

[0205] 第一实施方案中的轮胎10称为无内胎轮胎,其中通过将胎圈部12安装至轮辋20上,气室在轮胎10与轮辋20之间形成。然而,本发明不限于该构成,并且可以采用完整的内胎。

[0206] 参考实施方案在以上描述了本发明的实施方式。然而,这些实施方案仅是实例,并且只要不偏离本发明的主旨,可以在进行各种修改之后实施。当然,本发明的保护范围决不限于这些实施方案。

[0207] 实施例

[0208] 以下,本发明将参考实施例更具体地描述。然而本发明不限于此。

[0209] 实施例1

[0210] • 硬链段(HS):两末端改性PA12(NYLON 12)的合成

[0211] 将Aldrich制造的54.6g的12-氨基十二烷酸、750g的氨基十二内酰胺和46g的十二烷二酸投入装配有搅拌器、氮气入口和冷凝水排出口的容积为2升的反应容器中,将容器内部的气体被氮气充分置换。然后,将温度升至280℃,在0.6MPa的加压下,使反应进行4小时。释放压力后,在氮气流下使反应再进行1小时,由此得到白色固体,其为数均分子量约为3,900的所期望的PA12聚合物(两末端改性PA12)。

[0212] • 热塑性弹性体的制造

[0213] 称量300g的所得到的两末端改性PA12,向其中加入154g的聚氧化丙二胺(polyoxypropylenediamine)(Huntsman制造的ELASTAMINE RP-2009),接着在230℃下搅拌5小时。然后,向其中进一步加入9g的两末端改性PA12,接着搅拌1小时。向其中加入1g的IRGANOX 1010(BASF制造),由此获得白色的聚酰胺弹性体。

[0214] 将得到的聚酰胺弹性体造粒,在220℃下注射成形,从而得到样品片。使用通过从样品片冲压出试验片获得的样品进行各种测定。

[0215] 实施例2

[0216] 除了将在热塑性弹性体的制造时添加的两末端改性PA12的量变为13g以外,以与实施例1相同的方式来获得热塑性弹性体。

[0217] 实施例3

[0218] • 硬链段(HS):单末端改性PA12(NYLON 12)的合成

[0219] 将Aldrich制造的54.6g的12-氨基十二烷酸、750g的氨基十二内酰胺和34.7g的十二烷二酸投入装配有搅拌器、氮气入口和冷凝水排出口的容积为2升的反应容器中,将容器

内部的气体被氮气充分置换。然后,将温度升至280℃,在0.6MPa的加压下,使反应进行4小时。释放压力后,在氮气流下使反应再进行1小时,由此得到白色固体,其为单末端改性且数均分子量约为3,900的所期望的PA12聚合物。

[0220] • 热塑性弹性体的制造

[0221] 称量300g的实施例1中得到的两末端改性PA12和9g的上述得到的单末端改性PA12,向其中加入154g的聚氧化丙二胺(Huntsman Corp.制造,ELASTAMINE RP-2009),接着在230℃下搅拌6小时。向其中加入1g的IRGANOX 1010(BASF制造),由此获得白色的聚酰胺弹性体。

[0222] 将得到的聚酰胺弹性体造粒,在220℃下注射成形,从而得到样品片。使用通过从样品片冲压出试验片获得的样品进行各种测定。

[0223] 实施例4

[0224] 除了将在热塑性弹性体的制造时添加的单末端改性PA12的量变为13g以外,以与实施例3相同的方式来获得热塑性弹性体。

[0225] 实施例5

[0226] 除了将在热塑性弹性体的制造时添加的单末端改性PA12的量变为18g、将反应所用的软链段从聚氧化丙二胺变为聚丙二醇(分子量为2,000,Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)以外,以与实施例3相同的方式来获得热塑性弹性体。

[0227] 实施例6

[0228] • 硬链段(HS):两末端改性PA6(NYLON 6)的合成

[0229] 将Aldrich制造的400g的己内酰胺、51g的十二烷二酸和62g的氨基己酸投入装配有搅拌器、氮气入口和冷凝水排出口的容积为2升的反应容器中,将容器内部的气体被氮气充分置换。然后,将温度升至280℃,在0.6MPa的加压下,使反应进行4小时。释放压力后,在氮气流下使反应再进行1小时,使用水冲洗,结果得到白色固体,其为数均分子量约为2,000的所期望的PA6聚合物(两末端改性PA6)。

[0230] • 硬链段(HS):单末端改性PA6(NYLON 6)的合成

[0231] 将Aldrich制造的400g的己内酰胺、44g的十二烷二酸和62g的氨基己酸投入装配有搅拌器、氮气入口和冷凝水排出口的容积为2升的反应容器中,将容器内部的气体被氮气充分置换。然后,将温度升至280℃,在0.6MPa的加压下,使反应进行4小时。释放压力后,在氮气流下使反应再进行1小时,使用水冲洗,结果得到白色固体,其为数均分子量约为2,000的所期望的PA6聚合物(单末端改性PA6)。

[0232] • 热塑性弹性体的制造

[0233] 称量300g的上述得到的两末端改性PA6和25g的上述得到的单末端改性PA6,向其中加入154g的Huntsman制造的XTJ-542,接着在230℃下搅拌6小时。向其中加入1g的IRGANOX 1010,由此获得白色的聚酰胺弹性体。

[0234] 将得到的聚酰胺弹性体造粒,在260℃下注射成形,从而得到样品片。使用通过从样品片冲压出试验片获得的样品进行各种测定。

[0235] 实施例7

[0236] 将68.2g的十二烷二酸(DDA)、18g的己二胺(HMDA)、280g的PPG/PTMG/PPG(商品名:ELASTAMINE(注册商标)RT-1000,HUNTSMAN制造,三嵌段聚醚二胺,其是包含形成软链段的

聚合物、源自聚四亚甲基醚 (TMG) 的结构单元和源自聚丙二醇 (PPG) 的结构单元且两末端具有氨基的三元共聚物)、150g的纯水和0.7g的次磷酸钠投入装配有搅拌器、氮气入口和冷凝水排出口的容积为2升的反应容器中,并且混合。

[0237] 在用氮气气氛置换后,将该混合物在限压条件下加热至230℃。在容器内的压力达到0.5MPa后,缓慢减压,然后在氮气流下在230℃下搅拌5小时,得到聚酰胺弹性体。

[0238] 将得到的聚酰胺弹性体造粒,然后在加热下用异丙醇提取12小时,从而除去未反应的单体。将聚酰胺弹性体在240℃下注射成形,从而得到样品片。使用通过从样品片冲压出试验片获得的样品进行各种测定。

[0239] 比较例1

[0240] 除了根据以下方法进行热塑性弹性体的制造以外,以与实施例1相同的方式来获得热塑性弹性体。

[0241] • 热塑性弹性体的制造

[0242] 称量300g的上述得到的两末端改性PA12,向其中加入154g的聚氧化丙二胺(Huntsman制造的ELASTAMINE RP-2009),接着在230℃下搅拌6小时。向其中加入3g的IRGANOX 1010,由此获得白色的聚酰胺弹性体。

[0243] 比较例2

[0244] 除了将热塑性弹性体的制造时添加的硬链段(两末端改性PA12)的量从300g变为309g以及不进行进一步添加(即,一次性添加全部量,包括实施例1中进一步添加的量)以外,以与实施例1相同的方式来获得热塑性弹性体。

[0245] 评价

[0246] 使用实施例和比较例中得到的热塑性弹性体,对以下项目进行评价。结果示于表1中。

[0247] (弹性模量)

[0248] 测定JIS K7113:1995中规定的拉伸弹性模量(以下,本说明书中使用的“弹性模量”是指拉伸弹性模量,除非另有特别说明)。接着,将比较例1的弹性模量的值作为100,将根据上述测定方法得到的弹性模量的测定值通过计算换算为相对值。弹性模量越高越优选。

[0249] (断裂伸长率(Eb))

[0250] 测定JIS K7113:1995中规定的拉伸断裂伸长率(Eb)。接着,将比较例1的断裂伸长率的值作为100,将根据上述测定方法得到的断裂伸长率的测定值通过计算换算为相对值。Eb值越大,耐断裂性(耐久性)越高。

[0251] (低损耗性)

[0252] 从2mm厚的样品片冲压出直径为8mm的圆盘状试验片,并用于测量。使用粘弹性分析仪(Rheometrics, Inc. 制造)在30℃的温度、1%的应变和20Hz的频率下测定损耗角正切($\tan\delta$)。将比较例1的 $\tan\delta$ 的值作为100,将根据上述测量方法得到的 $\tan\delta$ 的测定值通过计算换算为相对值。值越小表示低损耗性越优异。

[0253] 表1

[0254]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2
弹性体	TPA	TPA	TPA	TPA	TPA	TPA	TPA	TPA	TPA
PA 的种类	PA12	PA12	PA12	PA12	PA12	PA6	PA612	PA12	PA12
末端 HS 百分比 (%)	55	74	88.5	98	63	97	82	47	53
SS 的反应性官能团	NH ₂	NH ₂	NH ₂	NH ₂	OH	NH ₂	NH ₂	NH ₂	NH ₂
弹性模量	101	102	106	110	108	115	121	100	100
断裂伸长率(Eb)	101	100	99	98	98	130	125	100	100
低损耗性	98	91	87	85	94	82	96	100	100

[0255] 从表1可以看出,与不满足上述要求的比较例相比,热塑性弹性体的分子链末端的55%以上是硬链段(HS)的实施例兼顾实现了优异的弹性模量和低损耗性。此外,在实施例中,关于断裂伸长率(Eb),也获得与比较例相同或更好的评价结果。换句话说,在实施例中获得了优异的耐断裂性(耐久性)。

[0256] 日本专利申请No.2014-199162所公开的全部内容以参考的方式引入本说明书中。

[0257] 本说明书中提到的所有出版物、专利申请和技术标准通过参考而引入本文中,所引用的程度为如同具体且单独地显示各独立的出版物、专利申请和技术标准以通过参考而引入。

[0258] [附图标记的说明]

[0259] 10:轮胎

[0260] 12:胎圈部

[0261] 16:胎冠部(外周部)

[0262] 17:胎身(轮胎骨架体)

[0263] 18:胎圈芯

[0264] 20:轮辋

[0265] 21:胎圈座

[0266] 22:轮辋凸缘

[0267] 24:密封层(密封部)

[0268] 26:增强帘线(增强帘线构件)

[0269] 28:增强帘线层

[0270] 30:胎面

[0271] D:增强帘线的直径(增强帘线构件的直径)

[0272] L:增强帘线的埋设深度(增强帘线构件的埋设深度)

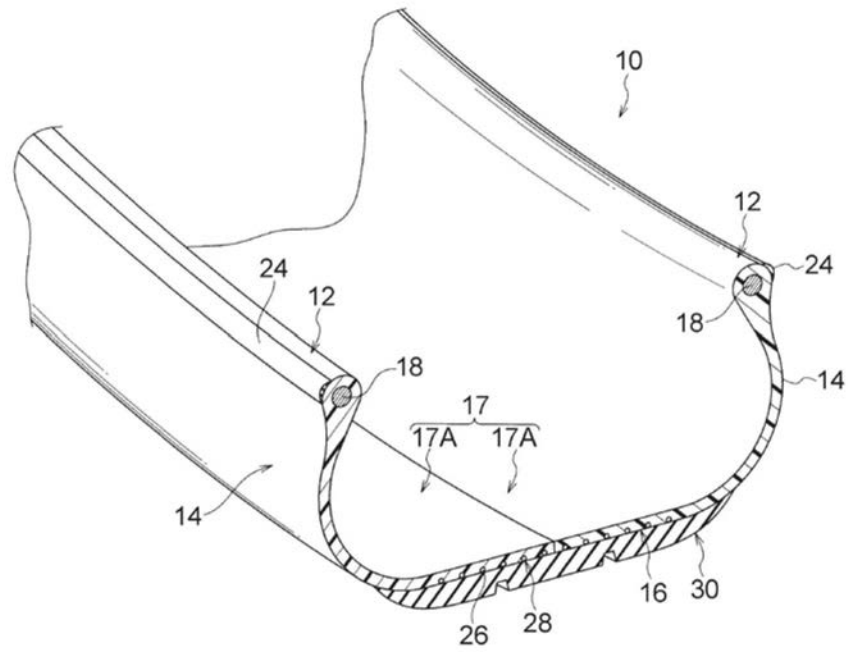


图1A

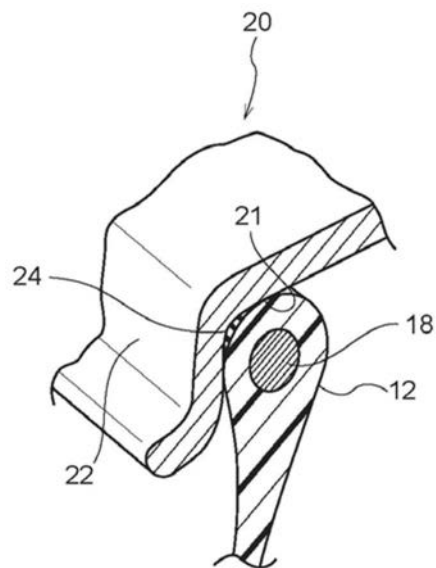


图1B

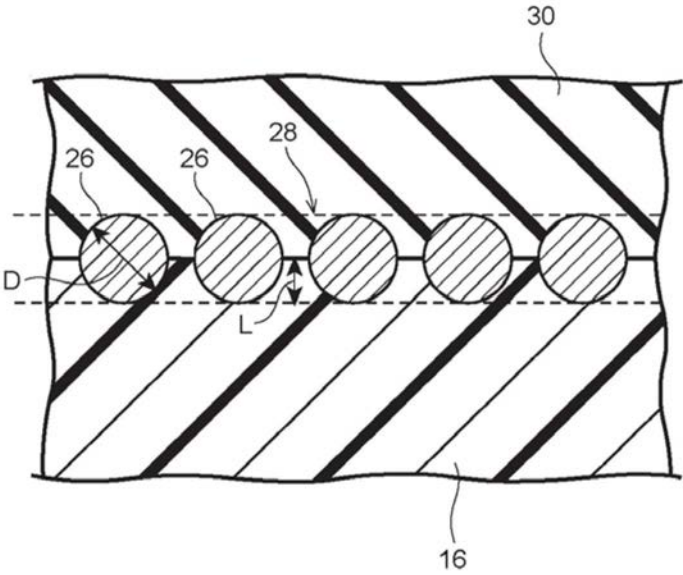


图2