



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110753628 B

(45) 授权公告日 2021.05.28

(21) 申请号 201880039903.7

B32B 15/09 (2006.01)

(22) 申请日 2018.05.17

B60C 1/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B60C 5/01 (2006.01)

申请公布号 CN 110753628 A

B60C 9/22 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.02.04

B60C 15/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09J 109/06 (2006.01)

2017-118905 2017.06.16 JP

C09J 167/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2019.12.13

CN 104159753 A, 2014.11.19

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 105163957 A, 2015.12.16

PCT/JP2018/019115 2018.05.17

CN 102713052 A, 2012.10.03

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 103080224 A, 2013.05.01

W02018/230250 JA 2018.12.20

CN 102782035 A, 2012.11.14

(73) 专利权人 株式会社普利司通

CN 1524109 A, 2004.08.25

地址 日本东京都

CN 102548774 A, 2012.07.04

(72) 发明人 中北行纪 笔本启之

CN 1981011 A, 2007.06.13

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

CN 101045840 A, 2007.10.03

务所(普通合伙) 11277

CN 103189215 A, 2013.07.03

代理人 刘新宇 李茂家

WO 03066353 A1, 2003.08.14

(51) Int.Cl.

WO 2005100471 A2, 2005.10.27

B60C 9/00 (2006.01)

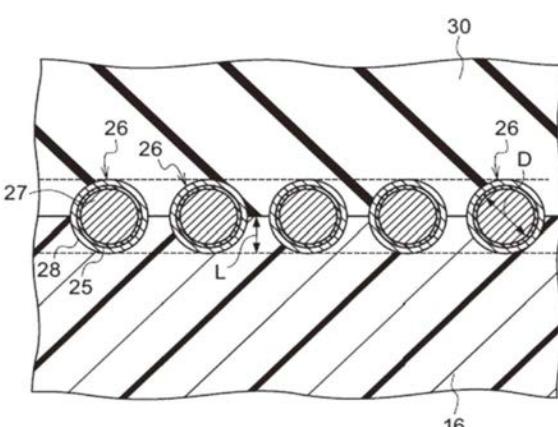
EP 1747103 A1, 2007.01.31

审查员 吴潇

(54) 发明名称

权利要求书1页 说明书33页 附图3页

轮胎用树脂-金属复合构件和轮胎



(57) 摘要

一种轮胎用树脂-金属复合构件,其依序具有:金属构件;粘接层;和被覆树脂层,其中:所述粘接层包括含有具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的连续相;和含有苯乙烯系弹性体的不连续相,相对于粘接层全体的连续相的比例为60质量%~93质量%。

1. 一种轮胎用树脂-金属复合构件,所述构件依序包括:金属构件;粘接层;和被覆树脂层,其中:

所述粘接层包括含有具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的连续相和含有苯乙烯系弹性体的不连续相,并且

相对于所述粘接层全体的所述连续相的比例为60质量%~93质量%。

2. 根据权利要求1所述的轮胎用树脂-金属复合构件,其中所述具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体具有作为所述极性官能团的选自由环氧基、羧基及其酸酐基、和氨基组成的组的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的轮胎用树脂-金属复合构件,其中所述苯乙烯系弹性体中的苯乙烯比率为10质量%~45质量%。

4. 根据权利要求1或2所述的轮胎用树脂-金属复合构件,其中所述苯乙烯系弹性体包含选自苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-异丁烯共聚物或苯乙烯-乙烯-异戊二烯共聚物中的至少一种。

5. 根据权利要求1或2所述的轮胎用树脂-金属复合构件,其中所述苯乙烯系弹性体包含选自苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-异丁烯共聚物或苯乙烯-乙烯-异戊二烯共聚物中的至少一种。

6. 根据权利要求1或2所述的轮胎用树脂-金属复合构件,其中所述苯乙烯系弹性体具有极性官能团。

7. 根据权利要求1或2所述的轮胎用树脂-金属复合构件,其中所述苯乙烯系弹性体包含嵌段共聚物或无规共聚物中的至少一种。

8. 一种轮胎,其包括:

包含弹性材料的环状的轮胎骨架体;和

根据权利要求1~7任一项所述的轮胎用树脂-金属复合构件。

9. 根据权利要求8所述的轮胎,其中所述轮胎用树脂-金属复合构件构成增强带束构件,所述增强带束构件围绕所述轮胎骨架体的外周部沿圆周方向卷绕。

10. 根据权利要求8所述的轮胎,其中所述轮胎用树脂-金属复合构件构成胎圈构件。

轮胎用树脂-金属复合构件和轮胎

技术领域

[0001] 本公开涉及轮胎用树脂-金属复合构件和轮胎。

背景技术

[0002] 传统上,作为用于改善轮胎的耐久性(耐应力、耐内压和刚性)的尝试,将通过螺旋状地卷绕作为增强帘线的金属构件形成的增强带束构件设置于轮胎本体(下文中,也称为轮胎骨架体)中。

[0003] 轮胎通常设置有具有将轮胎固定于轮辋的功能的胎圈,并且金属丝用作胎圈丝。

[0004] 已经提出了通过将如增强帘线或胎圈丝等金属构件用树脂材料被覆来改善设置于轮胎中的金属构件与轮胎骨架体之间的粘接耐久性的方法。

[0005] 例如,已经提出了一种轮胎,其包括至少由热塑性树脂材料形成的环状的轮胎骨架体,其中轮胎具有通过围绕轮胎骨架体的外周部沿圆周方向卷绕而形成增强帘线的增强帘线构件,并且热塑性树脂材料至少包含聚酯系热塑性弹性体(参见,例如,专利文献1)。

[0006] 另外,已经提出了一种复合增强材料,其包括:一根以上的增强用线(reinforcing thread);和热塑性聚合物组合物的层,其独立地被覆各线或共同地被覆数根线,并且包括玻璃化转变温度为正的至少一种热塑性聚合物、聚(对苯醚)、和玻璃化转变温度为负的官能化不饱和热塑性苯乙烯(TPS)弹性体;所述TPS弹性体拥有选自环氧基、羧基、酸酐基和酯基中的官能团(参见,例如,专利文献2)。

[0007] 专利文献1:日本专利申请特开(JP-A)No.2012-046025

[0008] 专利文献2:国际公开No.2012/104281

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 如上所述,通过将如增强帘线或胎圈丝等金属构件用树脂材料被覆来改善该金属构件与轮胎骨架体之间的粘接性的技术是已知的。然而,从改善轮胎的耐久性的观点,要求粘接耐久性的进一步改善。

[0011] 另外,即使当轮胎在行驶中暴露于湿热环境时,也要求防止由于水导致的耐久性的下降(例如,伴随着金属构件生锈等导致的耐久性的下降)。

[0012] 鉴于上述,本发明的目的是提供一种轮胎用树脂-金属复合构件,其为包含要设置于轮胎中的金属构件的构件,并且在粘接耐久性和湿热耐久性方面优异。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 用于解决上述问题的具体手段包括以下实施方案。

[0015] <1>一种轮胎用树脂-金属复合构件,所述构件依序包括:金属构件;粘接层;和被覆树脂层,其中:

[0016] 所述粘接层包括含有具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的连续相和含有苯乙烯系弹性体的不连续相,并且

[0017] 相对于所述粘接层全体的所述连续相的比例为60质量%～93质量%。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本公开,可以提供一种轮胎用树脂-金属复合构件,其为包含要设置于轮胎中的金属构件的构件,并且在粘接耐久性和湿热耐久性方面优异。

附图说明

[0020] 图1A为示出根据本公开的实施方案的轮胎的一部分的截面的透视图。

[0021] 图1B为安装于轮辋的胎圈部的截面图。

[0022] 图2为沿着轮胎的旋转轴截取且示出其中增强帘线构件埋设入根据第一实施方案的轮胎的轮胎骨架体的胎冠部中的状态的截面图。

[0023] 图3为用于说明使用增强帘线构件加热装置和辊类来使增强帘线构件配置于轮胎骨架体的胎冠部上的操作的说明图。

具体实施方式

[0024] 本公开的具体实施方案将会在下文中详细地描述。然而,应该注意的是,本公开不限于以下实施方案,但可以在本公开的目的的范围内在适当的修改下进行。

[0025] 在本说明书中,术语“树脂”是指涵盖热塑性树脂、热塑性弹性体和热固性树脂的概念,但不涵盖硫化橡胶。在树脂的以下说明中,表述“相同种类”是指共通骨架构成树脂的主链的那些,例如酯系树脂和苯乙烯系树脂等。

[0026] 在本说明书中,由“A～B”表示的数值范围包括分别作为下限值和上限值的数值“A”和“B”。

[0027] 在本说明书中,术语“步骤”不仅涵盖独立的步骤,还涵盖不能清楚地与其它步骤区分的步骤,只要实现该步骤的预期目的即可。

[0028] 在本说明书中,术语“热塑性树脂”是指随着温度升高而软化和流动并且在冷却时变为相对硬且坚固的状态,但不具有橡胶状弹性的高分子化合物。

[0029] 在本说明书中,术语“热塑性弹性体”是指具有硬链段和软链段的共聚物。热塑性弹性体的具体实例包括如下共聚物,所述共聚物包括构成结晶性且具有高的熔点的硬链段或具有高的内聚力的硬链段的聚合物,和构成非结晶性且具有低的玻璃化转变温度的软链段的聚合物。热塑性弹性体的实例包括随着温度升高而软化和流动并且在冷却时变为相对硬且坚固的状态,并且具有橡胶状弹性的材料。

[0030] 硬链段的实例包括如下链段,所述链段具有在主链中包含如芳香族基团或脂环族基团等刚性基团的结构,或者通过分子间氢键或π-π相互作用使得分子间压紧(packing)的结构。软链段的实例包括如下链段,所述链段具有在主链中包含长链基团(例如长链亚烷基)、具有高的分子旋转自由度且展现伸缩性的结构。

[0031] (轮胎用树脂-金属复合构件)

[0032] 根据本公开的实施方案的轮胎用树脂-金属复合构件(下文中,也简称为“树脂-金属复合构件”)依序包括金属构件、粘接层和被覆树脂层。粘接层包括含有具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的连续相和含有苯乙烯系弹性体的不连续相,其中相对于粘接层全体的连续相的比例为60质量%～93质量%。

[0033] 如上所述,金属构件用作设置在轮胎骨架体的外周部上并且围绕轮胎骨架体的外周部卷绕的增强带束构件的增强帘线、以及具有将轮胎固定于轮辋的功能的胎圈中的胎圈丝等。通常的轮胎骨架体由例如橡胶或树脂等弹性材料构成,并且从改善轮胎的耐久性的观点,强烈要求如上所述的设置于轮胎中的金属构件与轮胎骨架体等的弹性材料之间的粘接性的改善。

[0034] 另外,因为轮胎可以在行驶中暴露于湿热环境,还要求湿热耐久性。

[0035] 在上述状况下,本发明人已经发现,优异的粘接耐久性和湿热耐久性可以通过如下的树脂-金属复合构件来实现,所述树脂-金属复合构件具有依序设置于金属构件的表面上的粘接层和被覆树脂层,其中粘接层具有包括含有具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的连续相和含有苯乙烯系弹性体的不连续相的构成,其中相对于粘接层全体的连续相的比例为60质量%~93质量%。

[0036] 其原因推测如下。

[0037] 首先,术语“极性官能团”是指具有化学反应性(官能性)且在分子中赋予不均匀的电荷分布(极性)的基团。

[0038] 在以上实施方案中,粘接层的连续相包括具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体。因此,认为的是,由于极性官能团导致的不均匀的电荷分布引起金属构件与粘接层的表面上的水合羟基之间的相互作用,在其间产生引力,并且赋予金属构件与粘接层之间的良好的粘接性。

[0039] 然后,推测的是,金属构件与如轮胎骨架体等弹性材料之间的刚性差可以通过将被覆树脂层隔着粘接层设置于金属构件上来降低,由此装配有要设置于轮胎中的金属构件的树脂-金属复合构件可以实现优异的粘接耐久性。

[0040] 另外,因为粘接层的不连续相包含苯乙烯系弹性体,与仅由聚酯系热塑性弹性体组成的粘接层相比,粘接层全体适度地变得柔软和可挠,并且改善了应力追随性(stress followability),这导致粘接耐久性的进一步改善。另外,因为粘接层包含苯乙烯系弹性体,改善了粘接层的水阻隔性(不透水性)。因此,即使在湿热环境下,水也难以达到金属构件,由此由于水导致的构件的劣化(例如,由于金属构件生锈导致的腐蚀和剥离)降低,并且湿热耐久性改善。

[0041] 此外,认为的是,因为相对于粘接层全体的连续相的比例在该范围内,粘接层全体具有适度的弹性模量,并且连续相与金属构件之间的高的粘接性和由于不连续相得到的高的湿热耐久性二者高度实现。

[0042] 树脂-金属复合构件的构成构件在以下详细地描述。

[0043] 树脂-金属复合构件具有依序配置有金属构件、粘接层和被覆树脂层的结构。树脂-金属复合构件的形状没有特别限制。树脂-金属复合构件的形状的实例包括帘线状和片材状。

[0044] 树脂-金属复合构件的用途的实例包括配置于轮胎中所包括的轮胎骨架体的胎冠部(外周部)中的增强带束构件以及具有将轮胎固定于轮辋的功能的胎圈构件。

[0045] 例如,在树脂-金属复合构件的作为增强带束构件的用途的一个方面中,树脂-金属复合构件可以用作通过在轮胎骨架体的外周部处沿着轮胎的圆周方向配置一根或多根帘线状的树脂-金属复合构件形成的带束层、和其中多根帘线状的树脂-金属复合构件配置

为相对于轮胎的圆周方向形成角度且彼此交叉的交叉带束层等。

[0046] 在树脂-金属复合构件中,“依序具有金属构件、粘接层和被覆树脂层”的结构的实例包括其中金属构件的表面全部地隔着粘接层而被覆有被覆树脂层的状态、和其中金属构件的表面部分地隔着粘接层而被覆有被覆树脂层的状态。优选的是,至少在其中树脂-金属复合构件与如轮胎骨架体等弹性构件接触的区域中,金属构件、与被覆树脂层相比具有相对高的拉伸弹性模量的粘接层、和被覆树脂层依序配置。尽管树脂-金属复合构件可以具有除了金属构件、粘接层和被覆树脂层以外的其它层,但从金属构件与被覆树脂层之间的粘接性的观点,金属构件和粘接层至少部分地彼此直接接触,并且粘接层和被覆树脂层至少部分地彼此直接接触。

[0047] (金属构件)

[0048] 金属构件没有特别限制。例如,适当地,可以使用用于通常的橡胶轮胎的金属帘线。金属帘线的实例包括包含单根金属帘线的单丝帘线(实心丝)和通过捻合多根金属帘线制成的复丝帘线(捻合丝)。金属构件的形状不限于线状(帘线状)。例如,金属构件可以为板状的金属构件。

[0049] 作为金属构件,从进一步增加轮胎的耐久性的观点,单丝帘线(实心丝)或复丝帘线(捻合丝)是优选的,并且复丝帘线是更优选的。金属构件的截面形状或尺寸(直径)等没有特别限制,并且可以选择和使用适于所期望的轮胎的任意金属构件。

[0050] 当金属构件为多根帘线的捻合丝时,多根帘线的数目的实例包括2~10根,5~9根是优选的。

[0051] 从同时满足轮胎的耐内压性和轻量化的观点,金属构件的厚度优选为0.2mm~2mm,更优选为0.8mm~1.6mm。金属构件的厚度定义为在任选的五点处测量的厚度的数均值。金属构件的厚度通过上述方法来确定。

[0052] 金属构件本身的拉伸弹性模量(下文中,除非另有说明,本文中使用的术语“弹性模量”意指拉伸弹性模量)通常为约100,000MPa~约300,000MPa,优选为120,000MPa~270,000MPa,更优选为150,000MPa~250,000MPa。金属构件的拉伸弹性模量由使用拉伸试验机中的ZWICK型夹具绘制的应力-应变曲线的斜率来确定。

[0053] 金属构件本身的断裂伸长率(拉伸断裂伸长率)通常为约0.1%~约15%,优选为1%~15%,更优选为1%~10%。金属构件的拉伸断裂伸长率可以由基于使用拉伸试验机中的ZWICK型夹具绘制的应力-应变曲线的应变来确定。

[0054] (粘接层)

[0055] 粘接层配置于金属构件与被覆树脂层之间,并且包括含有具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的连续相和含有苯乙烯系弹性体的不连续相。

[0056] 进一步,相对于粘接层全体的连续相的比例为60质量%~93质量%。

[0057] (连续相)

[0058] 连续相至少包含具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体,并且按需要,任选地包含其它组分。

[0059] 具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的含量相对于连续相全体优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,并且又更优选为95质量%以上。

[0060] 连续相可以包含仅一种具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体或者两种以上的

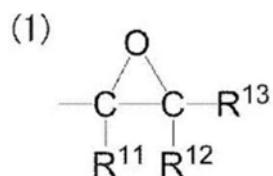
聚酯系热塑性弹性体。当连续相包含两种以上的各自具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体时,该含量是指两种以上的各自具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的总含量。

[0061] (具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体)

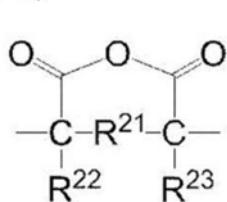
[0062] 极性官能团的实例包括环氧基(由以下(1)表示的基团,其中R¹¹、R¹²和R¹³各自独立地表示氢原子或有机基团(例如,烷基))、羧基(-COOH)及其酸酐基、氨基(-NH₂)、异氰酸酯基(-NCO)、羟基(-OH)、亚氨基(=NH)和硅烷醇基(-SiOH)。

[0063] “酸酐基”是指其中已经从两个羧基除去H₂O的酸酐型基团(由以下(2-1)表示的酸酐基,其中R²¹表示单键或任选取代的亚烷基,并且R²²和R²³各自独立地表示氢原子或有机基团(例如,烷基))。当添加H₂O时,由以下(2-1)表示的酸酐型基团变为由以下(2-2)表示的状态,即,具有两个羧基的状态。

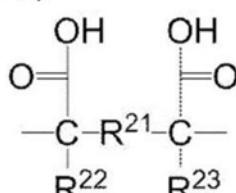
[0064] 这些基团当中,从对金属构件的粘接性的观点,环氧基、羧基及其酸酐基、羟基和氨基是优选的,并且环氧基、羧基及其酸酐基、和氨基是更优选的。



[0065] (2-1)



(2-2)



[0066] 具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体可以通过将聚酯系热塑性弹性体(TPC)由具有可以形成极性官能团的基团的化合物(衍生物)改性来获得。例如,具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体可以通过以下来获得:将具有可以形成极性官能团的基团以及反应性基团(例如,不饱和基团(烯键式碳-碳双键等))二者的化合物化学结合(加合反应或接枝反应等)至聚酯系热塑性弹性体。

[0067] 改性聚酯系热塑性弹性体的衍生物(具有可以形成极性官能团的基团的化合物)的实例包括具有反应性基团的环氧化合物、不饱和羧酸(例如,甲基丙烯酸、马来酸、富马酸或衣康酸)、不饱和羧酸酐(例如,马来酸酐、柠檬酸酐、衣康酸酐、或戊烯二酸酐)、和其它具有反应性基团的羧酸和其酸酐、具有反应性基团的胺化合物、具有反应性基团的异氰酸酯化合物、具有反应性基团的醇、和具有反应性基团的硅烷化合物、或其衍生物。

[0068] (合成方法)

[0069] 具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体(下文中,也简称为“含极性基团的TPC”)的合成方法具体地在以下描述。

[0070] 在以下说明中,使用将聚酯系热塑性弹性体(TPC)由不饱和羧酸或其酸酐改性的方法作为方法的实例来描述合成方法。

[0071] 含极性基团的TPC(具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体)可以通过例如,含有聚亚烷基醚二醇链段的饱和聚酯系热塑性弹性体的熔融材料的借助不饱和羧酸或其衍生

物的改性处理来获得。

[0072] 术语“改性”是指含有聚亚烷基醚二醇链段的饱和聚酯系热塑性弹性体的借助不饱和羧酸或其衍生物的接枝改性或末端改性、酯交换改性、或借助分解反应的改性等。结合不饱和羧酸或其衍生物的位置可以为末端官能团和烷基链部分。特别地,该位置的实例包括末端羧酸、末端羟基以及相对于聚亚烷基醚二醇链段中的醚键为 α 位或 β 位处的碳原子。特别地,推测的是,在相对于聚亚烷基醚二醇链段中的醚键为 α 位处发生大量的结合。

[0073] (1) 配混材料

[0074] (A) 饱和聚酯系热塑性弹性体

[0075] 饱和聚酯系热塑性弹性体通常为具有含有聚亚烷基醚二醇链段的软链段和含有聚酯的硬链段的嵌段共聚物。

[0076] 饱和聚酯系热塑性弹性体中的聚亚烷基醚二醇链段的含量在该聚酯系弹性体中优选为58~73质量%,并且更优选为60~70质量%。

[0077] 构成软链段的聚亚烷基醚二醇的实例包括聚乙二醇、聚(1,2和1,3-亚丙基醚)二醇、聚(四亚甲基醚)二醇和聚(六亚甲基醚)二醇。聚(四亚甲基醚)二醇是特别优选的。作为聚亚烷基醚二醇,数均分子量为400~6,000的那些是优选的,数均分子量为600~4,000的那些是更优选的,并且数均分子量为1,000~3,000的那些是又更优选的。本文中使用的“数均分子量”为通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量的数均分子量。GPC的校准可以通过使用来自POLYMER LABORATORIES LTD.,UK的聚四氢呋喃校准试剂盒来进行。

[0078] 饱和聚酯系热塑性弹性体可以通过例如,如下的低聚物的缩聚来获得,所述低聚物通过作为原料的i)具有2~12个碳原子的脂肪族和/或脂环族二醇、ii)芳香族二羧酸和/或脂环族二羧酸或其烷基酯、和iii)数均分子量为400~6,000的聚亚烷基醚二醇的酯化反应或酯交换反应来获得。

[0079] 本文中使用的具有2~12个碳原子的脂肪族和/或脂环族二醇的实例包括用于聚酯的原料,特别是,用于聚酯系热塑性弹性体的通常使用的原料。具有2~12个碳原子的脂肪族和/或脂环族二醇的实例包括乙二醇、丙二醇、三亚甲基二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己二醇和1,4-环己烷二甲醇。其中,1,4-丁二醇和乙二醇是优选的,并且1,4-丁二醇是特别优选的。这些二醇可以单独使用,或以其两种以上的混合物使用。

[0080] 本文中使用的芳香族二羧酸和/或脂环族二羧酸的实例包括用于聚酯的原料,特别是,用于聚酯系热塑性弹性体的通常使用的原料。芳香族二羧酸和/或脂环族二羧酸的实例包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸和环己烷二甲酸。其中,对苯二甲酸和2,6-萘二甲酸是优选的,并且对苯二甲酸是特别优选的。这些二羧酸可以以其两种以上的组合使用。当使用芳香族二羧酸和/或脂环族二羧酸的烷基酯时,使用二羧酸的二甲酯或二乙酯。芳香族二羧酸和/或脂环族二羧酸的烷基酯的优选实例包括对苯二甲酸二甲酯和2,6-萘二甲酸二甲酯。

[0081] 除了上述组分以外,还可以共聚少量的三官能的三醇或三羧酸或其酯。进一步,如己二酸等脂肪族二羧酸或其二烷基酯可以用作用于共聚的组分。

[0082] 市售的聚酯系热塑性弹性体的实例包括由Mitsubishi Chemical Corporation制造的“PRIMALLOY”、由TOYOB0 CO.,LTD.制造的“PELPRENE”、和由DU PONT-TORAY CO.,LTD.制造的“HYTREL”。

[0083] (B) 不饱和羧酸或其衍生物

[0084] 不饱和羧酸或其衍生物的实例包括:不饱和羧酸如丙烯酸、马来酸、富马酸、四氢邻苯二甲酸、衣康酸、柠康酸、巴豆酸或异巴豆酸;不饱和羧酸酐如2-辛烯-1-基琥珀酸酐、2-十二烯-1-基琥珀酸酐、2-十八烯-1-基琥珀酸酐、马来酸酐、2,3-二甲基马来酸酐、溴化马来酸酐、二氯化马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、1-丁烯-3,4-二甲酸酐、1-环戊烯-1,2-二甲酸酐、1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐、外-3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、5-降冰片烯-2,3-二甲酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二甲酸酐、内-二环[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二甲酸酐或二环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸酐;和不饱和羧酸酯如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、马来酸二甲酯、马来酸2-乙基己酯、或甲基丙烯酸2-羟基乙酯。其中,不饱和羧酸酐是优选的。这些不饱和羧酸或其衍生物可以根据要改性的含有聚亚烷基醚二醇链段的共聚物的种类和改性条件适当地选择,并且可以以其两种以上的组合使用。不饱和羧酸或其衍生物可以作为在有机溶剂中的溶液而添加。

[0085] (C) 自由基产生剂

[0086] 用于在改性处理中引起自由基反应的自由基产生剂的实例包括:有机过氧化物和无机过氧化物,如氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基)己烷、过氧化3,5,5-三甲基己酰、叔丁基过氧化苯甲酸酯、过氧化苯甲酰、过氧化二枯基、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、过氧化二丁基、过氧化甲基乙基酮、过氧化钾、或过氧化氢;偶氮化合物,如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(异丁酰胺)二卤化物、2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]或偶氮二叔丁烷;和碳自由基产生剂,如二枯基自由基产生剂。这些自由基产生剂可以根据含有聚亚烷基醚二醇链段的饱和聚酯系热塑性弹性体的种类、不饱和羧酸或其衍生物的种类和改性条件适当地选择,并且可以以其两种以上的组合使用。这些自由基产生剂可以作为在有机溶剂中的溶液而添加。为了进一步改善粘接性,具有不饱和键的化合物(以下(D))可以用作除了自由基产生剂以外的改性助剂。

[0087] (D) 具有不饱和键的化合物

[0088] 具有不饱和键的化合物是指除了(B)不饱和羧酸或其衍生物以外的具有碳-碳多重键的化合物。具体实例包括乙烯基芳香族单体,如苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、苯基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯、或邻氯甲基苯乙烯。期望的是,这些化合物的添加可以导致改性效率的改善。

[0089] (2) 配混比

[0090] 构成含极性基团的TPC的组分之间的配混比优选如下:相对于100质量份的(A)饱和聚酯系热塑性弹性体,(B)不饱和羧酸或其衍生物优选为0.01~30质量份,更优选为0.05~5质量份,又更优选为0.1~2质量份,并且特别优选为0.1~1质量份,并且(C)自由基产生剂优选为0.001~3质量份,更优选为0.005~0.5质量份,又更优选为0.01~0.2质量份,并且特别优选为0.01~0.1质量份。

[0091] 作为通过以下式: $A_{1786}/(A_{st} \times r)$ 计算的值,通过红外吸收光谱测量的含极性基团的TPC的改性量期望地为0.01~15,优选为0.03~2.5,更优选为0.1~2.0,特别优选为0.2

~1.8。

[0092] [此处, A_{1786} 为使用厚度为 20 μm 的含极性基团的 TPC 的膜测量的在 1786cm^{-1} 下的峰强度, A_{st} 为使用厚度为 20 μm 的参考标准物 (以 65 质量% 的量含有聚亚烷基醚二醇链段的饱和聚酯系弹性体) 的膜测量的在标准波数下的峰强度, 并且 r 为通过含极性基团的 TPC 中的聚酯链段的摩尔份数除以参考标准物中的聚酯链段的摩尔份数获得的值。]

[0093] 通过红外吸收光谱法来获得含极性基团的 TPC 的改性量的方法如下。将厚度为 20 μm 的膜状样品在 100 $^{\circ}\text{C}$ 和减压下干燥 15 小时以除去未反应材料, 然后测量红外吸收光谱。由源自酸酐的羧基的伸缩振动产生的在 1786cm^{-1} 下的吸收峰 (使用连接在 $1750\sim1820\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收带的两侧的山脚 (feet) 的切线作为基线) 的峰高度由所得光谱计算, 并且指定为“峰强度 A_{1786} ”。关于厚度为 20 μm 的参考标准物 (以 65 质量% 的量含有聚亚烷基醚二醇链段的饱和聚酯系弹性体) 的膜, 以相同的方式测量红外吸收光谱。在标准波数下的峰的峰高度, 例如在含有苯环的芳香族聚酯系弹性体的情况下, 由苯环中 C-H 的面外变形振动产生的在 872cm^{-1} 下的吸收峰 (使用连接在 $850\sim900\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收带的两侧的山脚的切线作为基线) 的峰高度由所得光谱计算, 并且指定为“峰强度 A_{st} ”。在标准波数下的峰可以选自源自硬链段, 未受改性影响, 并且与可以与该峰重叠的吸收峰分离的峰。从这些峰强度, 借助红外吸收光谱的改性量根据上述式来计算。在计算中, 作为 r , 使用通过要确定改性量的含极性基团的 TPC 中的聚酯链段的摩尔份数除以参考标准物中的聚酯链段的摩尔份数获得的值。各样品的聚酯链段的摩尔份数 mr 根据以下式由聚酯链段和聚亚烷基醚二醇链段的质量份数 (w_1 和 w_2) 以及构成链段的单体单元的分子量 (e_1 和 e_2) 来计算。

$$mr = (w_1/e_1) / [(w_1/e_1) + (w_2/e_2)]$$

[0095] (3) 配混方法

[0096] 含极性基团的 TPC 的合成通过例如, 将 (A) 饱和聚酯系热塑性弹性体由 B) 不饱和羧酸或其衍生物在 (C) 自由基产生剂的存在下改性而进行。在该反应中, 优选的是, 组分 (A) 作为熔融材料使用, 因为与组分 (B) 的反应变得更加有效, 这导致充分的改性。例如, 优选使用其中将组分 (B) 与未熔融状态的组分 (A) 预先混合, 并且组分 (A) 熔融以与组分 (B) 反应的方法。

[0097] 另外, 优选选择使用可以产生用于将组分 (A) 与组分 (B) 混合的充分的剪切应力的混炼机的所谓的熔融混炼。作为用于熔融混炼的混炼机, 任意混炼机可以选自通常的混炼机, 例如混合辊, 西格玛型旋转叶片混炼机, 班伯里混合机, 高速双螺杆连续混炼机, 单、双或多螺杆挤出混炼机。其中, 双螺杆挤出机是优选的, 因为双螺杆挤出机实现有效的反应和降低的生产成本。熔融混炼可以在粉末状或颗粒状的组分 (A)、组分 (B) 和组分 (C) 以及按需要, 如组分 (D) 等另外的组分 (任选成分) 根据预定的配混比使用亨舍尔混合机、带式共混机、或 V 型共混机等均匀地混合之后进行。考虑到组分 (A) 的热劣化分解和组分 (C) 的半衰期温度, 这些组分的混炼温度优选在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\sim300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 更优选在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\sim280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 并且特别优选为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\sim250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。实际上, 最佳的混炼温度在从比组分 (A) 的熔点高 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度至组分 (A) 的熔点的范围内。这些组分的混炼顺序和方法没有特别限制。方法的实例包括其中将组分 (A)、组分 (B) 和组分 (C) 以及如组分 (D) 等另外的组分全部混炼在一起的方法; 以及其中将组分 (A) 至组分 (C) 中的一些预先混炼, 并且混炼包括如组分 (D) 等另外的组分的剩余物的方法。当添加组分 (C) 时, 从改善粘接性的观点, 优选的是, 将组分 (C) 与组分

(B) 和任选的组分 (D) 一起添加。

[0098] (物性)

[0099] 熔点

[0100] 具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体(含极性基团的TPC)的熔点优选为160℃～230℃,更优选为180℃～227℃,并且又更优选为190℃～225℃。

[0101] 当熔点为160℃以上时,可以实现对于在轮胎的生产期间的加热(例如,硫化)的优异的耐热性。当熔点在该范围内时,容易地使得熔点接近于包括于被覆树脂层中的树脂(优选聚酯系热塑性弹性体)的熔点,并且接近的熔点提供了优异的粘接性。

[0102] 含极性基团的TPC的熔点是指由差示扫描量热法(DSC)获得的曲线(DSC曲线)形成吸热峰处的温度。熔点通过差示扫描量热仪(DSC)根据JIS K7121:2012来测量。例如,测量可以通过使用来自TA instruments的“DSC Q100”在10℃/min的扫描速度下进行。

[0103] (其它组分)

[0104] 可包含于连续相中的其它组分的实例包括树脂组分;橡胶组分;填料如滑石、碳酸钙、云母或玻璃纤维;增塑剂如石蜡油;和各种添加剂如抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、中和剂、润滑剂、防雾剂、抗粘连剂、滑剂(slip agent)、交联剂、交联助剂、着色剂、阻燃剂、分散剂、抗静电剂、抗菌剂、或荧光增白剂。优选包含如酚型、亚磷酸酯型、硫醚型、或芳香族胺型抗氧化剂等各种抗氧化剂中的至少一种。

[0105] (不连续相)

[0106] 不连续相至少包含苯乙烯系弹性体,按需要,任选地包含其它组分。

[0107] 苯乙烯系弹性体的含量相对于不连续相全体优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,并且又更优选为95质量%以上。

[0108] 不连续相可以包含仅一种的苯乙烯系弹性体,或可以包含两种以上的苯乙烯系弹性体。当不连续相包含两种以上的苯乙烯系弹性体时,含量是指两种以上的苯乙烯系弹性体的总含量。

[0109] (苯乙烯系弹性体)

[0110] 苯乙烯系弹性体没有特别限制,只要苯乙烯系弹性体为包含源自具有苯乙烯骨架的化合物的构成单元(下文中,也称为“苯乙烯组分”)的弹性体(即,具有弹性的高分子化合物)即可。

[0111] 苯乙烯系弹性体的实例包括苯乙烯和除了苯乙烯以外的烯烃的共聚物(嵌段共聚物或无规共聚物)。除了苯乙烯以外的烯烃的实例包括丁二烯、异戊二烯、乙烯、丙烯和丁烯。

[0112] 苯乙烯系弹性体可以为不饱和型苯乙烯系弹性体或饱和型苯乙烯系弹性体。

[0113] 不饱和型苯乙烯系弹性体的实例包括苯乙烯-丁二烯共聚物(例如,苯乙烯-丁二烯无规共聚物或聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物(SBS));和苯乙烯-异戊二烯共聚物(例如,苯乙烯-异戊二烯无规共聚物或聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物(SIS))。

[0114] 饱和型苯乙烯系弹性体的实例包括苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物(例如,苯乙烯-乙烯-丁烯无规共聚物或聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物(SEBS));苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物(例如,苯乙烯-乙烯-丙烯无规共聚物、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)嵌段共聚

物(SEP)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)或聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯-丙烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)；苯乙烯-异丁烯共聚物(例如,苯乙烯-异丁烯无规共聚物、聚苯乙烯-聚异丁烯嵌段共聚物(SIB)或聚苯乙烯-聚异丁烯-聚苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)；和苯乙烯-乙烯-异戊二烯共聚物(例如,苯乙烯-乙烯-异戊二烯无规共聚物或聚苯乙烯-聚(乙烯-异戊二烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物(SIPS))。

[0115] 饱和型苯乙烯系弹性体可以为通过不饱和型苯乙烯系弹性体的氢化获得的饱和型苯乙烯系弹性体。即,饱和型苯乙烯系弹性体可以为其中将不饱和型苯乙烯系弹性体中的烯烃组分的不饱和键的至少一部分氢化的饱和型苯乙烯系弹性体,并且可以具有不饱和键。苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物的实例包括通过苯乙烯-丁二烯共聚物的氢化获得的苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物以及包含丁二烯组分(即,包含不饱和键)的苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物。

[0116] 不连续相可以包含不饱和型苯乙烯系弹性体或饱和型苯乙烯系弹性体。不连续相可以包含不饱和型苯乙烯系弹性体和饱和型苯乙烯系弹性体二者。

[0117] 包含于不连续相中的饱和型苯乙烯系弹性体的不饱和度的实例包括50%以下,并且从减少粘接层的劣化的观点,不饱和度优选为20%以下,并且更优选为10%以下。

[0118] 不饱和度的测量通过使用核磁共振(NMR)来进行,并且不饱和度根据JIS6239:2007,“苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)-溶液聚合的SBR的微观结构的测定”来获得。具体地,测量使用氘代氯仿作为溶剂来进行,获得对应于C=C(即,碳-碳双键)的在80ppm~145ppm的范围内的峰的积分值以及在80ppm~145ppm的范围之外的范围内的峰的积分值,并且不饱和度从所获得的值来计算。

[0119] 相对于苯乙烯系弹性体全体的苯乙烯组分的含量(下文中,也称为“苯乙烯比率”)的实例包括5质量%~80质量%,并且苯乙烯比率优选为7质量%~60质量%,更优选为10质量%~45质量%,并且特别优选为12质量%~43质量%。

[0120] 当苯乙烯比率在该范围内时,与其中苯乙烯比率低于该范围的情况相比,粘接层的水阻隔性改善;并且与其中苯乙烯比率高于该范围的情况相比,实现粘接层的挠性并且粘接耐久性改善。

[0121] 当不连续相包含两种以上的苯乙烯系弹性体时,苯乙烯比率是指相对于两种以上的苯乙烯系弹性体全体的苯乙烯比率。即,苯乙烯比率为考虑在各苯乙烯系弹性体中的苯乙烯比率和苯乙烯系弹性体的含量而计算的苯乙烯比率,并且是指包含于两种以上的苯乙烯系弹性体全体中的苯乙烯组分的含量。

[0122] 苯乙烯比率的测量使用核磁共振(NMR)来进行。具体地,测量使用四氯乙烷作为溶剂来进行,获得对应于苯乙烯的在5.5ppm~6.5ppm的范围内的峰的积分值以及在5.5ppm~6.5ppm的范围之外的范围内的峰的积分值,并且苯乙烯比率从所获得的值来计算。

[0123] 苯乙烯系弹性体可以具有极性官能团。极性官能团的实例包括与关于包含于聚酯系热塑性弹性体中的极性官能团所列举的那些相同的极性官能团。

[0124] 当不连续相包含具有极性官能团的苯乙烯系弹性体时,由于与包含于连续相中的具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的相容性高,连续相与不连续相之间的相容性改善,并且粘接耐久性增加。

[0125] 特别地,当连续相的聚酯系热塑性弹性体具有羧基时,从伴随着连续相与不连续相之间的相容性的改善而改善粘接耐久性的观点,包含于苯乙烯系弹性体中的极性官能团

优选为环氧基或氨基，并且更优选为环氧基。

[0126] 不连续相可以包含具有极性官能团的苯乙烯系弹性体以及不具有极性官能团的苯乙烯系弹性体二者来作为苯乙烯系弹性体，或可以包含这些弹性体中的仅一者来作为苯乙烯系弹性体。

[0127] 当不连续相包含具有环氧基作为极性官能团的苯乙烯系弹性体时，相对于不连续相全体的环氧当量（即，包含1摩尔的环氧基的不连续相全体的克数）的实例包括8000g/eq～42000g/eq，并且环氧当量优选为9000g/eq～30000g/eq，更优选为9500g/eq～25000g/eq。

[0128] 环氧当量可以通过根据JIS K 7236:2001的方法来获得。

[0129] 苯乙烯系弹性体的数均分子量的实例包括5,000～1,000,000，并且从与连续相的相容性的观点，数均分子量优选为10,000～800,000，并且更优选为30,000～600,000。重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之间的比例(M_w/M_n)的实例包括10以下。

[0130] 数均分子量和比例(M_w/M_n)是指，在不连续相包含两种以上的苯乙烯系弹性体时，两种以上的苯乙烯系弹性体全体的重均分子量。

[0131] 重均分子量和数均分子量的测量通过凝胶渗透色谱法(GPC, HLC-8320GPC系统，Tosoh Corporation制造)来测量。重均分子量和数均分子量在以下条件下且使用FT-IR检测器获得：柱：TSK-GEL GMHXL (Tosoh Corporation制造)，洗脱液：氯仿(Wako Pure Chemical Industries, Ltd制造)，柱温：40℃，流速：1ml/min。

[0132] 苯乙烯系弹性体可以为嵌段共聚物或无规共聚物。即，不连续相可以同时包含作为苯乙烯系弹性体的嵌段共聚物和作为苯乙烯系弹性体的无规共聚物来作为苯乙烯系弹性体，或可以包含嵌段共聚物或无规共聚物中的仅一种来作为苯乙烯系弹性体。

[0133] 当不连续相包含嵌段共聚物作为苯乙烯系弹性体时，粘接层的水阻隔性改善，并且轮胎用树脂-金属复合构件的湿热耐久性改善。

[0134] 作为苯乙烯系弹性体的嵌段共聚物的实例包括其中至少聚苯乙烯构成硬链段且其它聚合物(例如，聚丁二烯、聚异戊二烯、聚乙烯、氢化聚丁二烯或氢化聚异戊二烯)构成非结晶性且具有低的玻璃化转变温度的软链段的材料。

[0135] 构成硬链段的聚苯乙烯的实例包括可以通过传统公知的自由基聚合或离子聚合等获得的聚苯乙烯，并且具体实例包括阴离子活性聚合的聚苯乙烯。

[0136] 构成软链段的聚合物的实例包括聚丁二烯、聚异戊二烯和聚(2,3-二甲基-丁二烯)。

[0137] 构成硬链段的聚合物(聚苯乙烯)的数均分子量优选为5000～500000，并且更优选为10000～200000。

[0138] 构成软链段的聚合物的数均分子量优选为5000～1000000，更优选为10000～800000，并且又更优选为30000～500000。

[0139] 作为苯乙烯系弹性体的嵌段共聚物可以通过例如，使构成硬链段的聚合物(即，聚苯乙烯)和构成软链段的聚合物借助传统公知的方法共聚来合成。

[0140] 另一方面，作为无规共聚物的苯乙烯系弹性体的合成方法的实例包括使用如无规化剂等试剂的方法。

[0141] 具有极性官能团的苯乙烯系弹性体可以通过例如，将极性官能团引入未改性苯乙

烯系弹性体来获得。具体地,在具有例如环氧基作为极性官能团的苯乙烯系弹性体的情况下,苯乙烯系弹性体可以通过使未改性苯乙烯系弹性体与环氧化剂在按需要的溶剂和催化剂的存在下反应来获得。环氧化剂的实例包括:氢过氧化物类如过氧化氢、叔丁基过氧化氢或枯烯过氧化氢;和过酸类如过甲酸、过乙酸、过苯甲酸或三氟过乙酸。

[0142] (其它组分)

[0143] 不连续相可以包含除了苯乙烯系弹性体以外的其它组分。其它组分的实例包括除了苯乙烯系弹性体以外的树脂和添加剂。相对于不连续相全体的其它组分的含量的实例包括20质量%以下,并且该含量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0144] (粘接层的特性)

[0145] 如上所述,相对于粘接层全体的连续相的比例为60质量%~93质量%,优选为65质量%~90质量%,更优选为70质量%~87质量%,并且又更优选为70质量%~85质量%。

[0146] 当连续相的比例在该范围内时,与其中该比例高于该范围的情况相比,苯乙烯系弹性体的含量变高,并且粘接层的水阻隔性改善。当连续相的比例在该范围内时,与其中该比例低于该范围的情况相比,源自包含于连续相中的具有极性官能团的聚酯系热塑性树脂的效果可以容易地发挥,并且粘接耐久性改善。

[0147] 除了含有具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的连续相和含有苯乙烯系弹性体的不连续相以外,粘接层任选地还包括其它不连续相(例如,除了聚酯系热塑性弹性体和苯乙烯系弹性体以外的树脂和添加剂的相)。相对于粘接层全体的其它不连续相的比例优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,并且又更优选为3质量%以下。

[0148] (物性)

[0149] 拉伸弹性模量

[0150] 优选的是,粘接层为拉伸弹性模量小于被覆树脂层的层。粘接层的拉伸弹性模量可以通过例如,用于形成粘接层的粘接剂(粘接层形成用组合物)的种类、粘接层的形成条件和热历程(例如,加热温度和加热时间)来控制。

[0151] 例如,粘接层的拉伸弹性模量的下限优选为1MPa以上,更优选为20MPa以上,并且又更优选为50MPa以上。当拉伸弹性模量为下限以上时,对金属的粘接性能和轮胎的耐久性优异。

[0152] 从乘坐舒适性的观点,粘接层的拉伸弹性模量的上限优选为1500MPa以下,更优选为600MPa以下,并且又更优选为400MPa以下。

[0153] 粘接层的拉伸弹性模量的测量可以以与被覆树脂层的拉伸弹性模量的测量相似的方法来进行。

[0154] 当粘接层的拉伸弹性模量由 E_1 表示并且被覆树脂层的拉伸弹性模量由 E_2 表示时, E_1/E_2 的值的实例包括0.05~0.5,并且 E_1/E_2 的值优选为0.05~0.3,并且更优选为0.05~0.2。当 E_1/E_2 的值在该范围内时,与其中该值低于该范围的情况相比,轮胎的耐久性优异;并且与其中该值高于该范围的情况相比,乘坐舒适性优异。

[0155] 厚度

[0156] 鉴于驾驶舒适性和轮胎的耐久性的观点,粘接层的平均厚度优选为,但不限于5μm~500μm,更优选为20μm~150μm,并且又更优选为20μm~100μm。

[0157] 粘接层的平均厚度是指如下获得的粘接层的数均厚度:从沿着金属构件、粘接层

和被覆树脂层的层方向切断的树脂-金属复合构件的截面获得5个任意的截面SEM图像，并且粘接层的数均厚度从所获得的SEM图像来计算。各SEM图像中的粘接层的厚度为最薄部(从金属构件与粘接层之间的界面至粘接层与被覆树脂层之间的界面的距离最小的部分)处测量的厚度。

[0158] 当粘接层的平均厚度由 T_1 表示且被覆树脂层的平均厚度由 T_2 表示时, T_1/T_2 的值的实例包括0.1~0.5, 并且该值优选为0.1~0.4, 并且更优选为0.1~0.35。当 T_1/T_2 的值在该范围内时, 与其中该值小于该范围的情况相比, 乘坐舒适性优异; 并且与其中该值大于该范围的情况相比, 轮胎的耐久性优异。

[0159] (被覆树脂层)

[0160] 被覆树脂层的材料没有特别限制, 并且可以使用选自由热塑性树脂和热塑性弹性体组成的组的至少一种热塑性材料。

[0161] 从成形容易的观点和对粘接层的粘接性的观点, 被覆树脂层优选包含热塑性弹性体。

[0162] 特别地, 热塑性弹性体当中, 被覆树脂层期望地包含聚酯系热塑性弹性体。因为粘接层的连续相包含具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体, 当被覆树脂层包含聚酯系热塑性弹性体时, 被覆树脂层具有用于粘接层的材料(粘接剂)与用于被覆树脂层的材料(树脂)之间的优异的相容性。因此, 当粘接层的表面被覆有树脂时, 粘接层和树脂彼此良好地相似(agree), 这导致粘接层与被覆树脂层之间的粘接性良好。

[0163] (聚酯系热塑性弹性体)

[0164] 作为包含于被覆树脂层中的聚酯系热塑性弹性体, 优选的是, 包含不具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体, 并且更优选的是, 包含未改性聚酯系热塑性弹性体。

[0165] 当被覆树脂层包含聚酯系热塑性弹性体时, 优选的是, 包含相对于被覆树脂层全体为50质量%以上的聚酯系热塑性弹性体, 并且更优选的是包含60质量%以上, 并且又更优选的是包含75质量%以上。

[0166] 聚酯系热塑性弹性体与用于轮胎骨架体的以下聚酯系热塑性弹性体相同, 并且优选的方面也相同。因此, 此处不提供其详细描述。

[0167] 当被覆树脂层包含聚酯系热塑性弹性体时, 聚酯系热塑性弹性体的熔点优选为160℃~230℃, 更优选为180℃~227℃, 并且又更优选为190℃~225℃。

[0168] 当熔点为160℃以上时, 可以实现对在轮胎生产期间的加热(例如, 硫化)的优异的耐热性。当熔点在该范围内时, 容易地使得熔点接近于包含于粘接层中的具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的熔点, 并且接近的熔点提供优异的粘接性。

[0169] 包含于被覆树脂层中的聚酯系热塑性弹性体的熔点的测量以与含极性基团的TPC相似的方法来进行。

[0170] (其它热塑性弹性体)

[0171] 其它热塑性弹性体的实例包括聚酰胺系热塑性弹性体、聚苯乙烯系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体和烯烃系热塑性弹性体。这些热塑性弹性体可以单独使用, 或以其两种以上的组合使用。

[0172] 聚酰胺系热塑性弹性体、聚苯乙烯系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体和烯烃系热塑性弹性体与用于轮胎骨架体的以下热塑性弹性体相同, 并且优选的方面也相同。

因此,此处不提供其详细描述。

[0173] (热塑性树脂)

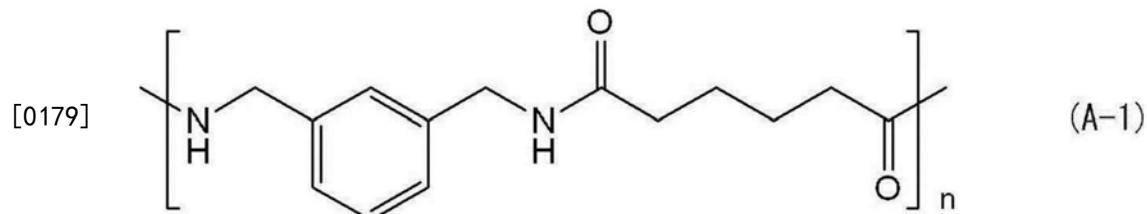
[0174] 热塑性树脂的实例包括聚酰胺系热塑性树脂、聚酯系热塑性树脂、烯烃系热塑性树脂、聚氨酯系热塑性树脂、氯乙烯系热塑性树脂和聚苯乙烯系热塑性树脂。这些热塑性树脂可以单独使用,或其两种以上可以组合使用。

[0175] -聚酰胺系热塑性树脂-

[0176] 聚酰胺系热塑性树脂包括构成用于下述轮胎骨架体的聚酰胺系热塑性弹性体的硬链段的聚酰胺。聚酰胺系热塑性树脂的实例包括: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)、通过二胺与二元酸的缩聚获得的聚酰胺(聚酰胺66);和包含间二甲苯二胺作为结构单元的聚酰胺(酰胺MX)。

[0177] 酰胺6可以由例如 $\{CO-(CH_2)_5-NH\}_n$ 表示;酰胺11可以由例如 $\{CO-(CH_2)_{10}-NH\}_n$ 表示;酰胺12可以由例如 $\{CO-(CH_2)_{11}-NH\}_n$ 表示;酰胺66可以由例如 $\{CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH\}_n$ 表示;并且酰胺MX可以由例如下述式(A-1)表示,其中n表示重复单元数。

[0178] 作为酰胺6的市售品,例如,可以使用由Ube Industries, Ltd.制造的"UBE NYLON"系列(例如,1022B和1011FB)。作为酰胺11的市售品,例如,可以使用由Arkema K.K.制造的"RILSAN B"系列。作为酰胺12的市售品,例如,可以使用由Ube Industries, Ltd.制造的"UBE NYLON"系列(例如,3024U、3020U和3014U)。作为酰胺66的市售品,例如,可以使用由Ube Industries, Ltd.制造的"UBE NYLON"系列(例如,2020B和2015B)。作为酰胺MX的市售品,例如,可以使用由Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.制造的"MX NYLON"系列(例如,S6001、S6021和S6011)。



[0180] 聚酰胺系热塑性树脂可以为仅由上述结构单元组成的均聚物,或上述结构单元和其它单体的共聚物。在共聚物的情况下,各聚酰胺系热塑性树脂中的该结构单元的含量优选为40质量%以上。

[0181] -聚酯系热塑性树脂-

[0182] 聚酯系热塑性树脂的实例包括构成用于下述轮胎骨架体的聚酯系热塑性弹性体的硬链段的聚酯。

[0183] 聚酯系热塑性树脂的具体实例包括:脂肪族聚酯如聚乳酸、聚丁酸羟基-3-丁酯、聚丁酸羟基-3-己酯、聚(ϵ -己内酯)、聚庚内酯、聚己内酯、聚己二酸丁二醇酯和聚己二酸乙二醇酯;和芳香族聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸丁二醇酯。其中,从耐热性和加工性的观点,聚对苯二甲酸丁二醇酯优选作为聚酯系热塑性树脂。

[0184] 作为聚酯系热塑性树脂的市售品,例如,可以使用由Polyplastics Co., Ltd.制造的"DURANEX"系列(例如,2000和2002)、由Mitsubishi Engineering-Plastics

Corporation制造的"NOVADURAN"系列(例如,5010R5和5010R3-2)、和由Toray Industries, Inc.制造的"TORAYCON"系列(例如,1401X06和1401X31)。

[0185] -烯烃系热塑性树脂-

[0186] 烯烃系热塑性树脂的实例包括构成用于下述轮胎骨架体的烯烃系热塑性弹性体的硬链段的聚烯烃。

[0187] 烯烃系热塑性树脂的具体实例包括聚乙烯系热塑性树脂、聚丙烯系热塑性树脂和聚丁二烯系热塑性树脂。其中,从耐热性和加工性的观点,聚丙烯系热塑性树脂优选作为烯烃系热塑性树脂。

[0188] 聚丙烯系热塑性树脂的具体实例包括丙烯均聚物、丙烯- α -烯烃无规共聚物、丙烯- α -烯烃嵌段共聚物。 α -烯烃的实例包括具有约3个~约20个碳原子的 α -烯烃,如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯和1-二十烯。

[0189] 被覆树脂层可以包含除了热塑性树脂和热塑性弹性体以外的其它组分。其它组分的实例包括橡胶、热塑性树脂、各种填料(例如,二氧化硅、碳酸钙和粘土)、防老剂、油、增塑剂、成色剂和耐候剂。

[0190] (物性)

[0191] 厚度

[0192] 被覆树脂层的平均厚度没有特别限制。从优异的耐久性和熔合性的观点,厚度优选为10 μm ~1000 μm ,并且更优选为50 μm ~700 μm 。

[0193] 被覆树脂层的平均厚度是指如下获得的数均厚度:从沿着金属构件、粘接层和被覆树脂层的层方向切断的树脂-金属复合构件的截面获得5个任意的截面SEM图像,并且被覆树脂层的数均厚度从所获得的SEM图像或者用视频显微镜获得的图像来计算。各SEM图像中的被覆树脂层的厚度为最薄部(从粘接层与被覆树脂层之间的界面至树脂-金属复合构件的外缘的距离最小的部分)处测量的厚度。

[0194] 拉伸弹性模量

[0195] 优选的是,被覆树脂层的拉伸弹性模量大于粘接层的拉伸弹性模量。被覆树脂层的拉伸弹性模量的实例包括50MPa~1000MPa,并且从乘坐舒适性和行驶性能的观点,被覆树脂层的拉伸弹性模量优选为50MPa~800MPa,并且更优选为50MPa~700MPa。

[0196] 被覆树脂层的拉伸弹性模量可以通过例如,包含于被覆树脂层中的树脂的种类来控制。

[0197] 拉伸弹性模量的测量根据JIS K7113:1995来进行。

[0198] 具体地,拉伸弹性模量的测量使用由SHIMADZU CORPORATION制造的Shimadzu Autograph AGS-J(5KN)在100mm/min的拉伸速度设定下进行。当测量包含于树脂-金属复合构件中的被覆树脂层的拉伸弹性模量时,其它试验样品可以由被覆树脂层的相同材料来制备,并且可以进行弹性模量的测量。

[0199] <轮胎>

[0200] 根据本公开的一个实施方案的轮胎具有包含弹性材料的环状的轮胎骨架体以及轮胎用树脂-金属复合构件。

[0201] 轮胎用树脂-金属复合构件用作例如,围绕轮胎骨架体的外周部沿圆周方向卷绕

的增强带束构件、或者胎圈构件。

[0202] 构成轮胎的轮胎骨架体在以下描述。

[0203] (轮胎骨架体)

[0204] 轮胎骨架体由弹性材料形成。轮胎骨架体的实例包括由作为弹性材料的橡胶材料形成的轮胎骨架体(所谓的橡胶轮胎用轮胎骨架体)、和由作为弹性材料的树脂材料形成的轮胎骨架体(所谓的树脂轮胎用轮胎骨架体)。

[0205] (弹性材料:橡胶材料)

[0206] 橡胶材料至少包含橡胶(橡胶组分),任选地包括如添加剂等其它组分,只要不损害本公开的效果即可。橡胶材料中的橡胶(橡胶组分)的含量相对于橡胶材料的总量优选为50质量%以上,并且更优选为90质量%以上。轮胎骨架体可以例如,使用橡胶材料而形成。

[0207] 用于轮胎骨架体的橡胶组分没有特别限制,并且用于橡胶配方的迄今已知的天然橡胶和各种合成橡胶可以单独使用或以其两种以上的组合使用。例如,可以使用以下橡胶或其两种以上的橡胶共混物。

[0208] 作为天然橡胶,可以使用片状橡胶或块状橡胶,并且可以使用任意的RSS#1~#5。

[0209] 作为合成橡胶,例如,可以使用各种二烯系合成橡胶、二烯系共聚物橡胶、特殊橡胶和改性橡胶。具体实例包括:丁二烯系聚合物如聚丁二烯(BR)、丁二烯和芳香族乙烯基化合物的共聚物(例如,SBR和NBR)、或丁二烯和其它二烯系化合物的共聚物;异戊二烯系聚合物如聚异戊二烯(IR)、异戊二烯和芳香族乙烯基化合物的共聚物、或异戊二烯和其它二烯系化合物的共聚物;氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)、和卤化丁基橡胶(X-IIR);和乙烯-丙烯系共聚物橡胶(EPM)和乙烯-丙烯-二烯系共聚物橡胶(EPDM);和其任意的共混物。

[0210] 在用于轮胎骨架体的橡胶材料中,如添加剂等其它组分可以根据目的添加至橡胶。

[0211] 添加剂的实例包括如炭黑等增强材料、填料、硫化剂、硫化促进剂、脂肪酸或其盐、金属氧化物、加工油、和防老剂,并且这些添加剂可以适当地添加。

[0212] 由橡胶材料形成的轮胎骨架体可以通过将其中所包含的橡胶处于未硫化状态的未硫化的橡胶材料形成为轮胎骨架体形状,并且将橡胶借助加热硫化来获得。

[0213] (弹性材料:树脂材料)

[0214] 树脂材料至少包含树脂(树脂组分),并且任选地包括如添加剂等其它组分,只要不损害本公开的效果即可。树脂材料中的树脂(树脂组分)的含量相对于树脂材料的总量优选为50质量%以上,并且更优选为90质量%以上。轮胎骨架体可以使用树脂材料来形成。

[0215] 包含于轮胎骨架体中的树脂的实例包括热塑性树脂、热塑性弹性体和热固性树脂。从驾驶舒适性的观点,树脂材料优选包含热塑性弹性体,并且更优选包含聚酰胺系热塑性弹性体。从粘接性的观点,轮胎骨架体优选包含与包含于树脂-金属复合构件的被覆树脂层中的树脂相同种类的材料(即,热塑性树脂或热塑性弹性体)。即,当树脂-金属复合构件的被覆树脂层包含聚酯系热塑性弹性体时,轮胎骨架体优选包含聚酯系热塑性树脂或聚酯系热塑性弹性体中的至少一种。

[0216] 热固性树脂的实例包括酚醛系热固性树脂、脲系热固性树脂、三聚氰胺系热固性树脂和环氧系热固性树脂。

[0217] 热塑性树脂的实例包括聚酰胺系热塑性树脂、聚酯系热塑性树脂、烯烃系热塑性

树脂、聚氨酯系热塑性树脂、氯乙烯系热塑性树脂和聚苯乙烯系热塑性树脂。这些热塑性树脂可以单独使用,或以其两种以上的组合使用。其中,作为热塑性树脂,选自聚酰胺系热塑性树脂、聚酯系热塑性树脂和烯烃系热塑性树脂中的至少一种是优选的,并且选自聚酰胺系热塑性树脂和烯烃系热塑性树脂中的至少一种是更优选的。此处记载的聚酰胺系热塑性树脂、聚酯系热塑性树脂和烯烃系热塑性树脂与用于被覆树脂层的前述聚酰胺系热塑性树脂、聚酯系热塑性树脂和烯烃系热塑性树脂相同。

[0218] 热塑性弹性体的实例包括如JIS K6418中定义的聚酰胺系热塑性弹性体 (TPA)、聚苯乙烯系热塑性弹性体 (TPS)、聚氨酯系热塑性弹性体 (TPU)、烯烃系热塑性弹性体 (TPO)、聚酯系热塑性弹性体 (TPEE)、热塑性橡胶交联体 (TPV) 和其它热塑性弹性体 (TPZ)。考虑到行驶期间所需的弹性以及制造时的成形性等,作为形成轮胎骨架体的树脂材料,优选使用热塑性树脂,并且更优选使用热塑性弹性体。

[0219] -聚酰胺系热塑性弹性体-

[0220] 术语“聚酰胺系热塑性弹性体”意指由以下共聚物形成的热塑性树脂材料,所述共聚物包含构成结晶性且高熔点的硬链段的聚合物和构成非结晶性且低玻璃化转变温度的软链段的聚合物,其中构成硬链段的聚合物在其主链中具有酰胺键 (-CONH-)。

[0221] 聚酰胺系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚酰胺构成结晶性且高熔点的硬链段且其它聚合物(例如,聚酯或聚醚)构成非结晶性且低玻璃化转变温度的软链段的材料。进一步,除了硬链段和软链段以外,聚酰胺系热塑性弹性体还可以由如二羧酸等扩链剂来形成。

[0222] 聚酰胺系热塑性弹性体的具体实例包括JIS K6418:2007中定义的酰胺系热塑性弹性体 (TPA),和JP-A No.2004-346273中记载的聚酰胺系弹性体。

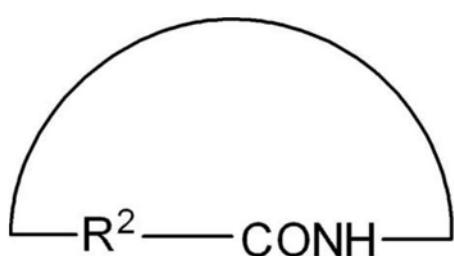
[0223] 在聚酰胺系热塑性弹性体中,构成硬链段的聚酰胺为例如,使用由以下式(1)或式(2)表示的单体形成的聚酰胺。

[0224] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^1-\text{COOH}$ (1)

[0225] 在以上式(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)。

[0226]

(2)



[0227] 在以上式(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)。

[0228] 在式(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),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)。

[0229] 在式(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),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)。

[0230] 由式(1)或式(2)表示的单体的实例包括 ω -氨基羧酸或内酰胺。构成硬链段的聚酰胺的实例包括 ω -氨基羧酸或内酰胺的缩聚物、以及二胺和二羧酸的共缩聚物。

[0231] 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,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,如月桂基内酰胺、 ϵ -己内酰胺、十一内酰胺、 ω -庚内酰胺(ω -enantholactam)和2-吡咯烷酮。

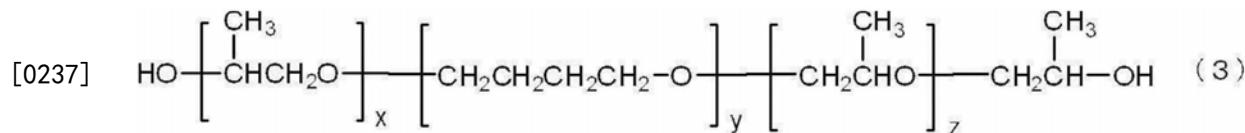
[0232] 二胺的实例包括具有2~20个碳原子的脂肪族二胺和具有6~20个碳原子的芳香族二胺。具有2~20个碳原子的脂肪族二胺和具有6~20个碳原子的芳香族二胺的实例包括乙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、3-甲基五亚甲基二胺和间苯二甲胺(meta-xylene diamine)。

[0233] 二羧酸可以由 $\text{HOOC-}(\text{R}^3)_m\text{-COOH}$ (R^3 :具有3~20个碳原子的烃分子链, m :0或1)表示,并且其实例包括具有2~20个碳原子的脂肪族二羧酸,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。

[0234] 作为构成硬链段的聚酰胺,可以优选使用通过月桂基内酰胺、 ϵ -己内酰胺或十一内酰胺的开环缩聚获得的聚酰胺。

[0235] 构成软链段的聚合物的实例包括聚酯和聚醚,并且具体地,聚乙二醇、聚丙二醇、聚(四亚甲基醚)二醇和ABA型三嵌段聚醚。这些可以单独使用或者以其两种以上的组合使用。进一步,还可以使用通过使氨等与聚醚的末端反应而得到的聚醚二胺。

[0236] 在这点上,“ABA型三嵌段聚醚”意指由以下式(3)表示的聚醚。



[0238] 在以上式(3)中,x和z各自表示1~20的整数。y表示4~50的整数。

[0239] 在式(3)中,x和z各自优选为1~18的整数,更优选为1~16的整数,尤其优选为1~14的整数,并且最优选为1~12的整数。进一步,在式(3)中,y优选为5~45的整数,更优选为6~40的整数,尤其优选为7~35的整数,并且最优选为8~30的整数。

[0240] 硬链段和软链段的组合的实例包括上述的各硬链段和各软链段的组合。其中,作为硬链段和软链段的组合,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、以及月桂基内酰胺的开环缩聚物和ABA型三嵌段聚醚的组合是优选的,并且月桂基内酰胺的开环缩聚物和ABA型三嵌段聚醚的组合是尤其优选的。

[0241] 从熔融成形性的观点,构成硬链段的聚合物(聚酰胺)的数均分子量优选为300~15,000。同时,从韧性和低温挠性的观点,构成软链段的聚合物的数均分子量优选为200~6,000。进一步,从成形性的观点,硬链段(x)与软链段(y)的质量比(x:y)优选为50:50~90:10,更优选为50:50~80:20。

[0242] 聚酰胺系热塑性弹性体可以通过使构成硬链段的聚合物和构成软链段的聚合物借助公知方法共聚而合成。

[0243] 作为聚酰胺系热塑性弹性体的市售品,例如,可以使用来自UBE Industries,Ltd.的"UBE STA XPA"系列(例如,XPA9063X1、XPA9055X1、XPA9048X2、XPA9048X1、XPA9040X1、XPA9040X2、XPA9044)、或来自Daicel-Evonik Ltd.的"VESTAMID"系列(例如,E40-S3、E47-S1、E47-S3、E55-S1、E55-S3、EX9200和E50-R2)等。

[0244] 聚酰胺系热塑性弹性体适合作为树脂材料,因为其满足在弹性模量(挠性)和强度等方面的轮胎骨架体所要求的性能。另外,聚酰胺系热塑性弹性体通常展现良好的与热塑性树脂的粘接性和良好的与热塑性弹性体的粘接性。

[0245] -聚苯乙烯系热塑性弹性体-

[0246] 聚苯乙烯系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚苯乙烯构成硬链段且其它聚合物(例如,聚丁二烯、聚异戊二烯、聚乙烯、氢化聚丁二烯和氢化聚异戊二烯)构成具有低的玻璃化转变温度的非结晶性软链段的材料。作为构成硬链段的聚苯乙烯,例如,良好地使用通过例如自由基聚合法或离子聚合法等公知方法获得的那种,并且具体实例之一为阴离子活性聚合的聚苯乙烯。构成软链段的聚合物的实例包括聚丁二烯、聚异戊二烯和聚(2,3-二甲基丁二烯)。

[0247] 硬链段和软链段的组合的实例包括上述的各硬链段和各软链段的组合。其中,作为硬链段和软链段的组合,聚苯乙烯和聚丁二烯的组合或者聚苯乙烯和聚异戊二烯的组合是优选的。进一步,软链段优选为氢化的,以抑制热塑性弹性体的非期望的交联反应。

[0248] 构成硬链段的聚合物(聚苯乙烯)的数均分子量优选为5,000~500,000,并且更优选为10,000~200,000。

[0249] 同时,构成软链段的聚合物的数均分子量优选为5,000~1,000,000,更优选为10,000~800,000,并且尤其优选为30,000~500,000。进一步,从成形性的观点,硬链段(x)与软链段(y)的体积比(x:y)优选为5:95~80:20,并且更优选为10:90~70:30。

[0250] 聚苯乙烯系热塑性弹性体可以通过使构成硬链段的聚合物和构成软链段的聚合物借助公知方法共聚而合成。

[0251] 聚苯乙烯系热塑性弹性体的实例包括苯乙烯-丁二烯系共聚物[SBS(聚苯乙烯-聚(丁烯)嵌段-聚苯乙烯)、SEBS(聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)嵌段-聚苯乙烯)]、苯乙烯-异戊二烯共聚物(聚苯乙烯-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯)、苯乙烯-丙烯系共聚物[SEP(聚苯乙烯-(乙烯/丙烯)嵌段)、SEPS(聚苯乙烯-聚(乙烯/丙烯)嵌段-聚苯乙烯)、SEEPS(聚苯乙烯-聚(乙烯-乙烯/丙烯)嵌段-聚苯乙烯)和SEB(聚苯乙烯(乙烯/丁烯)嵌段)]。

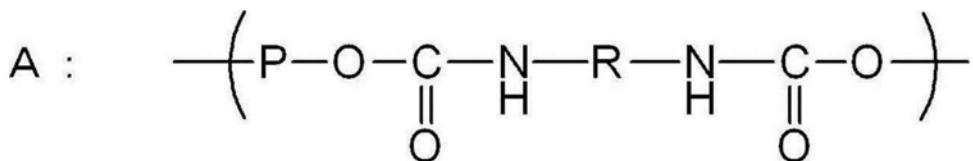
[0252] 作为聚苯乙烯系热塑性弹性体的市售品,例如,可以使用由Asahi Kasei Corporation生产的"TUFTEC"系列(例如,H1031、H1041、H1043、H1051、H1052、H1053、H1062、H1082、H1141、H1221和H1272),和由Kuraray Co.,Ltd.生产的"SEBS"系列(8007、8076等)、"SEPS"系列(2002、2063等)等。

[0253] -聚氨酯系热塑性弹性体-

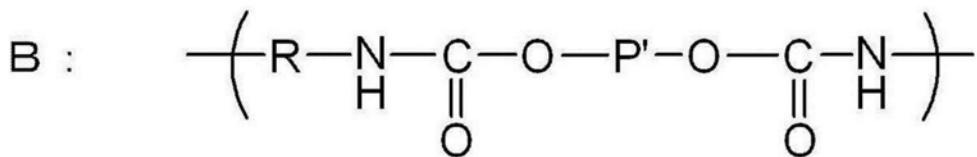
[0254] 关于聚氨酯系热塑性弹性体,例如,存在其中至少聚氨酯构成具有通过物理聚集形成的伪交联的硬链段且其它聚合物构成具有低的玻璃化转变温度的非结晶性软链段的材料。

[0255] 聚氨酯系热塑性弹性体的具体实例包括根据JIS K6418:2007定义的聚氨酯系热塑性弹性体(TPU)。聚氨酯系热塑性弹性体可以表示为包括以下的共聚物:含有由下式A表

示的单元结构的软链段和含有由下式B表示的单元结构的硬链段。



[0256]



[0257] 在以上式中, P表示长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯。R表示脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃。P' 表示短链脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃。

[0258] 作为式A中由P表示的长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯, 例如, 可以使用分子量为500~5,000的那种。P来源于含有表示为P的长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯的二醇化合物。此类二醇化合物的实例包括分子量在上述范围内的聚乙二醇、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(六亚甲基碳酸酯)二醇和ABA型三嵌段聚醚。

[0259] 这些可以单独使用或者以其两种以上的组合使用。

[0260] 在式A和式B中, R为使用含有由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引入的部分结构。含有由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-己二异氰酸酯。

[0261] 含有由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。进一步, 含有由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'-二苯基甲烷二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。

[0262] 这些二异氰酸酯化合物可以单独使用, 或其两种以上可以组合使用。

[0263] 作为式B中由P' 表示的短链脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃, 例如, 可以使用分子量为小于500的那种。P' 来源于含有由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。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, 具体地包括乙二醇、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。

[0264] 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。

[0265] 进一步, 含有由P' 表示的芳香族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'-二羟基二苯硫醚、4,4'-二羟基二苯基砜、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。

[0266] 这些可以单独使用或者以其两种以上的组合使用。

[0267] 从熔融成形性的观点, 构成硬链段的聚合物(聚氨酯)的数均分子量优选为300~

1,500。同时,从聚氨酯系热塑性弹性体的挠性和热稳定性的观点,构成软链段的聚合物的数均分子量优选为500~20,000,更优选为500~5,000,特别优选为500~3,000。进一步,从成形性的观点,硬链段(x)与软链段(y)的质量比(x:y)优选为15:85~90:10,更优选为30:70~90:10。

[0268] 聚氨酯系热塑性弹性体可以通过使构成硬链段的聚合物和构成软链段的聚合物借助公知方法共聚而合成。作为聚氨酯系热塑性弹性体,例如,可以使用JP-A No. H05-331256中记载的热塑性聚氨酯。

[0269] 作为聚氨酯系热塑性弹性体,具体地,由芳香族二醇和芳香族二异氰酸酯形成的硬链段和由聚碳酸酯形成的软链段的组合是优选的,并且更具体地,选自由甲苯二异氰酸酯(TDI)/聚酯系多元醇共聚物、TDI/聚醚系多元醇共聚物、TDI/己内酯系多元醇共聚物、TDI/聚碳酸酯系多元醇共聚物、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)/聚酯系多元醇共聚物、MDI/聚醚系多元醇共聚物、MDI/己内酯系多元醇共聚物、MDI/聚碳酸酯系多元醇共聚物和MDI+氢醌/聚(六亚甲基碳酸酯)共聚物组成的组的至少一种是优选的,并且选自由TDI/聚酯系多元醇共聚物、TDI/聚醚系多元醇共聚物、MDI/聚酯系多元醇共聚物、MDI/聚醚系多元醇共聚物和MDI+氢醌/聚(六亚甲基碳酸酯)共聚物组成的组的至少一种是更优选的。

[0270] 作为聚氨酯系热塑性弹性体的市售品,例如,可以使用由BASF SE生产的"ELASTOLLAN"系列(例如,ET680、ET880、ET690和ET890)、由Kuraray Co.,Ltd.生产的"KURAMILON U"系列(例如,2000s、3000s、8000s和9000s)、和由Nippon Miractran Co.,Ltd.生产的"Miractran"系列(例如,XN-2001、XN-2004、P390RSUP、P480RSUI、P26MRNAT、E490、E590和P890)。

[0271] -烯烃系热塑性弹性体-

[0272] 烯烃系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚烯烃构成具有高熔点的结晶性硬链段且其它聚合物(例如,聚烯烃、其它聚烯烃、和聚乙烯基化合物)构成具有低的玻璃化转变温度的非结晶性软链段的材料。构成硬链段的聚烯烃的实例包括聚乙烯、聚丙烯、等规聚丙烯和聚丁烯。

[0273] 烯烃系热塑性弹性体的实例包括烯烃- α -烯烃无规共聚物和烯烃嵌段共聚物,并且具体地包括丙烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯共聚物、丙烯-1-己烯共聚物、丙烯-4-甲基-1-戊烯共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物、乙烯-4-甲基戊烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物、1-丁烯-1-己烯共聚物、1-丁烯-4-甲基戊烯、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、丙烯-甲基丙烯酸共聚物、丙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、丙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、丙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、丙烯-丙烯酸甲酯共聚物、丙烯-丙烯酸乙酯共聚物、丙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、和丙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0274] 其中,作为烯烃系热塑性弹性体,选自由丙烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯共聚物、丙烯-1-己烯共聚物、丙烯-4-甲基-1-戊烯共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物、乙烯-4-甲基戊烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、丙烯-甲基丙烯酸共聚物、丙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、丙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、丙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、丙烯-丙烯酸甲酯共聚物、丙烯-丙烯酸乙酯共聚物、丙烯-丙烯酸丁酯共聚物、丙烯-甲基丙烯酸共聚物、丙

烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、丙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、丙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、丙烯-丙烯酸甲酯共聚物、丙烯-丙烯酸乙酯共聚物、丙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、和丙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成的组的至少一种是优选的，并且选自由乙烯-丙烯共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、和乙烯-丙烯酸丁酯共聚物组成的组的至少一种是更优选的。

[0275] 可以使用两种以上的烯烃系树脂的组合，例如乙烯和丙烯。烯烃系热塑性弹性体中的烯烃系树脂的含量优选为50质量%～100质量%。

[0276] 烯烃系热塑性弹性体的数均分子量优选为5,000～10,000,000。当烯烃系热塑性弹性体的数均分子量为5,000～10,000,000时，热塑性树脂材料的机械性能会是充足的，并且其加工性也优异。从相似的观点，烯烃系热塑性弹性体的数均分子量更优选为7,000～1,000,000，并且尤其优选为10,000～1,000,000。在此情况下，热塑性树脂材料的机械性能和加工性可以进一步改善。同时，从韧性和低温挠性的观点，构成软链段的聚合物的数均分子量优选为200～6,000。进一步，从成形性的观点，硬链段(x)与软链段(y)的质量比(x:y)优选为50:50～95:15，并且更优选为50:50～90:10。

[0277] 烯烃系热塑性弹性体可以通过借助公知方法的共聚来合成。

[0278] 作为烯烃系热塑性弹性体，可以使用用酸改性的热塑性弹性体。

[0279] “用酸改性的烯烃系热塑性弹性体”意指结合了具有例如羧酸基、硫酸基或磷酸基等酸性基团的不饱和化合物的烯烃系热塑性弹性体。

[0280] 将具有例如羧酸基、硫酸基或磷酸基等酸性基团的不饱和化合物结合至烯烃系热塑性弹性体可以为例如，作为具有酸性基团的不饱和化合物的不饱和羧酸(通常为马来酸酐)的不饱和键部位结合(例如，接枝聚合)至烯烃系热塑性弹性体。

[0281] 从抑制烯烃系热塑性弹性体的劣化的观点，具有酸性基团的不饱和化合物优选为具有作为弱酸基团的羧酸基的不饱和化合物。具有羧酸基的不饱和化合物的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸和马来酸。

[0282] 作为烯烃系热塑性弹性体的市售品，例如，可以使用由Mitsui Chemicals, Inc.生产的“TAFMER”系列(例如，A0550S、A1050S、A4050S、A1070S、A4070S、A35070S、A1085S、A4085S、A7090、A70090、MH7007、MH7010、XM-7070、XM-7080、BL4000、BL2481、BL3110、BL3450、P-0275、P-0375、P-0775、P-0180、P-0280、P-0480和P-0680)，由Dupont-Mitsui Polymers Co., Ltd.生产的“NUCREL”系列(例如，AN4214C、AN4225C、AN42115C、N0903HC、N0908C、AN42012C、N410、N1050H、N1108C、N1110H、N1207C、N1214、AN4221C、N1525、N1560、N0200H、AN4228C、AN4213C和N035C)和“ELVALOY AC”系列(例如，1125AC、1209AC、1218AC、1609AC、1820AC、1913AC、2112AC、2116AC、2615AC、2715AC、3117AC、3427AC和3717AC)，来自Sumitomo Chemical Co., Ltd.的“ACRYFT”系列、“EVATATE”系列等，由Tosoh Corporation生产的“ULTRATHENE”系列等，由Prime Polymer Co., Ltd.生产的“PRIME TPO”系列(例如，E-2900H、F-3900H、E-2900、F-3900、J-5900、E-2910、F-3910、J-5910、E-2710、F-3710、J-5910、E-2740、F-3740、R110MP、R110E、T310E和M142E)等。

[0283] -聚酯系热塑性弹性体-

[0284] 聚酯系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚酯构成具有高熔点的结晶性硬链段

且其它聚合物(例如,聚酯或聚醚)构成具有低的玻璃化转变温度的非结晶性软链段的材料。

[0285] 作为构成硬链段的聚酯,可以使用芳香族聚酯。芳香族聚酯可以由例如,芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物与脂肪族二醇来形成。芳香族聚酯优选为源自1,4-丁二醇与对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯中的至少一种的聚对苯二甲酸丁二醇酯。选择性地,芳香族聚酯可以为例如,源自二羧酸组分(例如,间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、萘-2,7-二甲酸、二苯基-4,4'-二甲酸、二苯氧基乙烷二甲酸、5-磺基间苯二甲酸或这些二羧酸的酯形成性衍生物)和分子量为300以下的二醇(例如,脂肪族二醇如乙二醇、丙二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇或癸二醇;脂环族二醇如1,4-环己烷二甲醇或三环癸烷二甲醇;和芳香族二醇如亚二甲苯基二醇、双(对羟基)联苯、双(对羟基苯基)丙烷、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷、双[4-(2-羟基)苯基]砜、1,1-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]环己烷、4,4'-二羟基-对三联苯或4,4'-二羟基-对四联苯)的聚酯;或通过使用两种以上的上述二羧酸组分和二醇组分获得的共聚聚酯。还可以在5mol%以下的范围内共聚例如,具有三个以上的官能团的多官能羧酸组分、多官能氧代酸组分、或多官能羟基组分。

[0286] 构成硬链段的聚酯的实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸亚甲基酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸丁二醇酯,其中聚对苯二甲酸丁二醇酯是优选的。

[0287] 构成软链段的聚合物的实例包括脂肪族聚酯和脂肪族聚醚。

[0288] 脂肪族聚醚的实例包括聚(氧化乙烯)二醇、聚(氧化丙烯)二醇、聚(氧化四亚甲基)二醇、聚(氧化六亚甲基)二醇、氧化乙烯和氧化丙烯的共聚物、聚(氧化丙烯)二醇的氧化乙烯加合聚合物、以及氧化乙烯和四氢呋喃的共聚物。

[0289] 脂肪族聚酯的实例包括聚(ϵ -己内酯)、聚庚内酯、聚己内酯、聚(己二酸丁二醇酯)和聚(己二酸乙二醇酯)。

[0290] 脂肪族聚醚和脂肪族聚酯当中,作为构成软链段的聚合物,从所获得的聚酯嵌段共聚物的弹性特性的观点,聚(氧化四亚甲基)二醇、聚(氧化丙烯)二醇的氧化乙烯加合物、聚(ϵ -己内酯)、聚(己二酸丁二醇酯)、和聚(己二酸乙二醇酯)等是优选的。

[0291] 从韧性和低温挠性的观点,构成软链段的聚合物的数均分子量优选为300~6,000。进一步,从成形性的观点,硬链段(x)与软链段(y)的质量比(x:y)优选为99:1~20:80,并且更优选为98:2~30:70。

[0292] 硬链段和软链段的组合的实例包括上述的各硬链段和各软链段的组合。其中,作为硬链段和软链段的组合,作为硬链段的聚(对苯二甲酸丁二醇酯)和作为软链段的脂肪族聚醚的组合是优选的,并且作为硬链段的聚(对苯二甲酸丁二醇酯)和作为软链段的聚(氧化乙烯)二醇的组合是更优选的。

[0293] 作为聚酯系热塑性弹性体的市售品,例如,可以使用来自Du Pont-Toray Co., Ltd.的"HYTREL"系列(例如,3046、5557、6347、4047和4767)以及由Toyobo Co., Ltd.生产的"PELPRENE"系列(例如,P30B、P40B、P40H、P55B、P70B、P150B、P280B、P450B、P150M、S1001、S2001、S5001、S6001和S9001)。

[0294] 聚酯系热塑性弹性体可以通过使构成硬链段的聚合物和构成软链段的聚合物借助公知方法共聚而合成。

[0295] -其它组分-

[0296] 弹性材料(例如,橡胶材料或树脂材料)还可以按需要包含除了橡胶或树脂以外的组分。此类其它组分的实例包括树脂、橡胶、各种填料(例如,二氧化硅、碳酸钙和粘土)、防老剂、油、增塑剂、着色剂、耐候剂和增强材料。

[0297] 弹性材料的物性

[0298] 当树脂材料用作弹性材料时(即,在树脂轮胎用轮胎骨架体的情况下),包含于树脂材料中的树脂的熔点的实例包括约100℃~约350℃,并且从轮胎的耐久性和生产性的观点,熔点优选为约100℃~约250℃,并且更优选为约120℃~约250℃。

[0299] 弹性材料(或包括弹性材料的轮胎骨架体)本身JIS K7113:1995中定义的拉伸弹性模量优选为50MPa~1,000MPa,更优选为50MPa~800MPa,特别优选为50MPa~700MPa。在其中弹性材料的拉伸弹性模量为50MPa~1,000MPa的情况下,轮胎可以有效地安装至轮辋,同时维持轮胎骨架体的形状。

[0300] 弹性材料(或包括弹性材料的轮胎骨架体)本身JIS K7113(1995)中定义的拉伸强度通常为约15MPa~约70MPa,优选为17MPa~60MPa,更优选为20MPa~55MPa。

[0301] 弹性材料(或包括弹性材料的轮胎骨架体)本身JIS K7113(1995)中定义的拉伸屈服强度优选为5MPa以上,更优选为5MPa~20MPa,特别优选为5MPa~17MPa。在其中弹性材料的拉伸屈服强度为5MPa以上的情况下,轮胎可以耐受由行驶期间等施加于轮胎的载荷导致的变形。

[0302] 弹性材料(或包括弹性材料的轮胎骨架体)本身JIS K7113(1995)中定义的拉伸屈服伸长率优选为10%以上,更优选为10%~70%,特别优选为15%~60%。在其中弹性材料的拉伸屈服伸长率为10%以上的情况下,提供了大的弹性区域,以致可以实现良好的轮辋安装性。

[0303] 弹性材料(或包括弹性材料的轮胎骨架体)本身JIS K7113(1995)中定义的拉伸断裂伸长率优选为50%以上,更优选为100%以上,特别优选为150%以上,最优选为200%以上。在其中弹性材料的拉伸断裂伸长率为50%以上的情况下,可以实现良好的轮辋安装性,并且可以使得轮胎不易于在碰撞时破裂。

[0304] 弹性材料(或包括弹性材料的轮胎骨架体)本身IS075-2或ASTM D648中定义的载荷挠曲温度(在0.45MPa的载荷下)优选为50℃以上,更优选为50℃~150℃,特别优选为50℃~130℃。在弹性材料的载荷挠曲温度为50℃以上的情况下,即使当在轮胎的生产中进行硫化时,也可以抑制轮胎骨架体的变形。

[0305] 当橡胶材料用作弹性材料时,用于通常的橡胶轮胎的任意材料可以用作橡胶材料,并且材料没有特别限制。

[0306] <轮胎的结构>

[0307] 根据本公开的实施方案的轮胎参考附图在以下描述。

[0308] 以下所提供的附图(图1A、图1B、图2和图3)作为示意性说明提供,并且将各部分的尺寸和形状放大以促进理解。在以下实施方案中,尽管树脂-金属复合构件用于带束部,但树脂-金属复合构件可以进一步用于其它部位例如胎圈部。

[0309] (第一实施方案)

[0310] 首先,根据本公开的第一实施方案的轮胎10参考图1A和1B在以下描述。

[0311] 图1A为示出根据第一实施方案的轮胎的一部分的截面的透视图。图1B为安装于轮辋的胎圈部的截面图。如图1A中示出,第一实施方案的轮胎10具有与传统通常的橡胶制充气轮胎基本上相同的截面形状。

[0312] 轮胎10具有轮胎骨架体17,所述轮胎骨架体17包括:各自与轮辋20的胎圈座21和轮辋凸缘22接触的一对胎圈部12;各自从胎圈部12沿轮胎径向向外延伸的胎侧部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(外周部)16。轮胎骨架体17使用树脂材料(例如,聚酰胺系热塑性弹性体)来形成。轮胎骨架体17可以使用橡胶材料来形成。

[0313] 轮胎骨架体17通过以下来形成:具有相同的形状且各自通过将一个胎圈部12、一个胎侧部14和半宽度的胎冠部16一体化注射成形而形成的环状的轮胎骨架体半体(轮胎骨架片)17A彼此面对地对准,并且将它们在轮胎赤道面处接合。

[0314] 在各胎圈部12中,以与传统通常的充气轮胎中相同的方式埋设由钢丝帘线形成的环状的胎圈芯18。进一步,由作为具有比包括于轮胎骨架体17中的树脂材料优异的密封性的材料的橡胶形成的环状密封层24形成在各胎圈部12的接触轮辋20的部分上或至少在各胎圈部12的接触轮辋20的轮辋凸缘22的部分上。

[0315] 在胎冠部16上,在沿着轮胎骨架体17的轴向截取的截面图中,将作为增强帘线的树脂-金属复合构件26在其至少一部分埋设入胎冠部16的情况下沿轮胎骨架体17的圆周方向螺旋状地卷绕。在树脂-金属复合构件26的轮胎径向外周侧上,配置由作为具有比包括于轮胎骨架体17中的树脂材料优异的耐磨耗性的材料的橡胶形成的胎面30。树脂-金属复合构件26的详情在以下描述。

[0316] 在根据第一实施方案的轮胎10中,轮胎骨架体17由树脂材料形成,但轮胎骨架体17可以使用橡胶材料来形成。轮胎骨架体半体17A具有左右对称的形状,即,一个轮胎骨架体半体17A和另一个轮胎骨架体A具有相同的形状,因此存在以下优势:需要仅一种模具来形成轮胎骨架体半体17A。

[0317] 在根据第一实施方案的轮胎10中,轮胎骨架体17由单一种的树脂材料形成,但不限于此类轮胎骨架体。以与传统通常的橡胶制充气轮胎中相同的方式,轮胎骨架体17的各部位(例如,胎侧部14、胎冠部16或胎圈部12)可以使用各自具有不同的特性的不同的树脂材料来形成。轮胎骨架体17可以由单一种的橡胶材料形成,或轮胎骨架体17的各部位(例如,胎侧部14、胎冠部16或胎圈部12)可以使用各自具有不同的特性的不同的橡胶材料来形成。在轮胎骨架体17的各部位(例如,胎侧部14、胎冠部16或胎圈部12)中,可以埋设和配置增强材料(例如,高分子材料纤维、金属纤维、帘线、无纺布和织物),并且轮胎骨架体17可以由增强材料来增强。

[0318] 在第一实施方案的轮胎10中,轮胎骨架体半体17A各自通过注射成形来成形;然而,本公开不限于该实施方案,并且轮胎骨架体半体17A可以通过例如,真空成形、加压成形或熔铸来成形。进一步,在第一实施方案的轮胎10中,轮胎骨架体17通过接合两个构件(轮胎骨架体半体17A)来形成;然而,本公开不限于该实施方案,并且轮胎骨架体可以使用低熔点金属通过熔芯法、分裂芯法或吹塑成形作为单一构件来形成,或可以通过接合三个以上的构件来形成。

[0319] 在轮胎10的胎圈部12中,埋设由如钢丝帘线等金属帘线形成的环状的胎圈芯18。

作为包括胎圈芯18的构件,可以使用树脂-金属复合构件。

[0320] 除了钢丝帘线以外,胎圈芯18还可以由有机纤维帘线、树脂被覆的有机纤维帘线、或硬质树脂形成。可以省略胎圈芯18,只要确保胎圈部12的刚性,并且与轮辋20的嵌合不是问题即可。

[0321] 在胎圈部12的接触轮辋20的部分以及至少接触轮辋20的轮辋凸缘22的部分处,设置由橡胶形成的环状密封层24。密封层24还可以形成在轮胎骨架体17(胎圈部12)和胎圈座21彼此接触的部分处。当橡胶用作用于形成密封层24的材料时,优选的是,使用与用于传统通常的橡胶制充气轮胎的胎圈部的外表面的橡胶相同种类的橡胶。当轮胎骨架体17由树脂材料形成,可以省略橡胶的密封层24,只要对于轮辋20的密封性仅由构成轮胎骨架体17的树脂材料确保即可。

[0322] 密封层24还可以使用具有比形成轮胎骨架体17的树脂材料优异的密封性能的其它热塑性树脂或热塑性弹性体来形成。此类其它热塑性树脂的实例包括:如聚氨酯系树脂、烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、和聚酯系树脂等树脂;和这些树脂与橡胶或弹性体的共混物。还可以使用热塑性弹性体。热塑性弹性体的实例包括聚酯系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体、烯烃系热塑性弹性体、这些弹性体的组合、和这些弹性体与橡胶的共混物。

[0323] 接下来,由树脂-金属复合构件26形成的增强带束构件参考图2来描述。作为该树脂-金属复合构件26,可以使用上述树脂-金属复合构件。

[0324] 图2为沿着轮胎旋转轴截取的根据第一实施方案的轮胎10的截面图,示出其中树脂-金属复合构件26埋设入轮胎骨架体17的胎冠部中的状态。

[0325] 如图2中示出,在沿着轮胎骨架体17的轴向截取的截面表现中,树脂-金属复合构件26的至少一部分埋设入胎冠部16中并且螺旋状地卷绕树脂-金属复合构件26。树脂-金属复合构件26的埋设入胎冠部16中的部分与构成胎冠部16(轮胎骨架体17)的弹性材料(例如,橡胶材料或树脂材料)紧密接触。在图2中,L表示在胎冠部16(轮胎骨架体17)中树脂-金属复合构件26的沿朝向轮胎旋转轴的方向的埋设深度。在特定实施方案中,胎冠部16中的树脂-金属复合构件26的埋设深度L为树脂-金属复合构件26的直径D的1/2。

[0326] 树脂-金属复合构件26具有其中用作芯的金属构件27(例如,由捻合的钢纤维形成的钢丝帘线)的外周隔着粘接层25被覆有被覆树脂层28的结构。

[0327] 在树脂-金属复合构件26的轮胎径向外周侧,配置橡胶制的胎面30。进一步,在胎面30的接触路面的表面上,以与传统橡胶制充气轮胎中相同的方式来形成由多个沟槽形成的胎面花纹。

[0328] 在一个实施方案的轮胎10中,被覆有包含热塑性弹性体的被覆树脂层28的树脂-金属复合构件26紧密接触地埋设入由包含相同种类的热塑性弹性体的树脂材料形成的轮胎骨架体17中。因此,被覆金属构件27的被覆树脂层28与轮胎骨架体17之间的接触面积增加,并且树脂-金属复合构件26与轮胎骨架体17之间的粘接耐久性由此改善,结果轮胎展现优异的耐久性。

[0329] 在胎冠部16中的树脂-金属复合构件26的埋设深度L优选为树脂-金属复合构件26的直径D的1/5以上,更优选为大于1/2。又更优选的是,全部的树脂-金属复合构件26埋设入胎冠部16中。当树脂-金属复合构件26的埋设深度L大于树脂-金属复合构件26的直径D的1/2时,由于树脂-金属复合构件26的尺寸而使树脂-金属复合构件26不易于从埋设部分掉出。

进一步,当全部的树脂-金属复合构件26埋设入胎冠部16中时,因为使得表面(外周面)平坦,即使构件配置于其中埋设了树脂-金属复合构件26的胎冠部16中,也可以抑制空气进入树脂-金属复合构件26的周边部。

[0330] 在第一实施方案的轮胎10中,胎面30由橡胶形成;然而,还可以使用由具有优异的耐磨损性的热塑性树脂材料代替橡胶而形成的胎面。

[0331] 树脂-金属复合构件26

[0332] 其中上述树脂-金属复合构件用作树脂-金属复合构件26的方面在以下描述。

[0333] 例如,树脂-金属复合构件可以用作通过将一根或多根帘线状的树脂-金属复合构件在轮胎骨架体的外周部处沿着轮胎的圆周方向配置而形成的带束层、和其中多根帘线状的树脂-金属复合构件配置为相对于轮胎的圆周方向形成角度并且彼此交叉的交叉带束层等。

[0334] 在树脂-金属复合构件中,树脂-金属复合构件优选配置为相邻的金属构件之间的平均距离为400μm~3200μm,更优选配置为该平均距离为600μm~2200μm,并且又更优选配置为该平均距离为800μm~1500μm。当相邻的树脂-金属复合构件的金属构件之间的平均距离为400μm以上时,减少轮胎的重量增加,这可以趋于导致行驶时燃料效率的增加。当相邻的树脂-金属复合构件的金属构件间的平均距离为3200μm以下时,趋于实现充分的轮胎增强效果。

[0335] 在本说明书中,“相邻的树脂-金属复合构件”是指某一树脂-金属复合构件和与该树脂-金属复合构件最接近的另一树脂-金属复合构件,并且包括其中不同的树脂-金属复合构件彼此相邻的情况以及其中一个树脂-金属复合构件的不同部分彼此相邻的情况(例如,其中一个树脂-金属复合构件围绕轮胎骨架体的外周卷绕多次的情况)二者。

[0336] 在本说明书中,“金属构件间的平均距离”是指通过下式获得的值。

[0337] 式:金属构件间的平均距离 = {带束部的宽度 - (金属构件的厚度 × n)} / (n-1)

[0338] “带束部”是指其中树脂-金属复合构件配置在轮胎骨架体的外周部上的部分。

[0339] 在该式中,“n”是指在沿着与轮胎径向垂直的方向切断的配置有树脂-金属复合构件的轮胎骨架体的截面中观察到的树脂-金属复合构件的数量。

[0340] 在该式中,“带束部的宽度”是指在截面中观察到的树脂-金属复合构件当中存在于带束部的两端部(在水平方向上离轮胎骨架体的中心线最远的各部分)的树脂-金属复合构件之间的沿着轮胎骨架体的外周面的长度。

[0341] 在该式中,“金属构件的厚度”是指在5个任选部位处的测量厚度的数均值。当金属构件由一根金属帘线形成时,测量厚度是指金属构件的截面的最大直径(选自金属构件的截面的外周的2点之间的最大距离)。当金属构件由多根金属帘线形成时,测量厚度是指包括金属构件的截面中观察到的多根金属帘线的全部截面的圆当中最小的圆的直径。

[0342] 当具有不同的厚度的金属构件包括于带束部中时,最厚的金属构件的厚度称为“金属构件的厚度”。

[0343] 接下来,描述了第一实施方案的轮胎的制造方法。

[0344] [轮胎骨架体成形步骤]

[0345] 首先,各自由薄金属支承环支承的轮胎骨架体半体彼此面对地对准。接着,以与轮胎骨架体半体的对接部的外周面接触的方式来设置接合模具。此处注意的是,接合模具构

成为在预定的压力下加压轮胎骨架体半体的接合部(对接部)周边(未示出)。然后,在为形成所得的轮胎骨架体的热塑性树脂材料(本实施方案中的聚酰胺系热塑性弹性体)的熔点(或软化点)的温度以上的温度下加压轮胎骨架体半体的接合部周边。当将轮胎骨架体半体的接合部通过接合模具加热和加压时,接合部熔融并且轮胎骨架体半体熔合在一起,结果这些构件一体化而形成轮胎骨架体17。

[0346] (树脂帘线构件成形步骤)

[0347] 用于由树脂-金属复合构件形成树脂帘线构件的树脂帘线构件成形步骤在以下描述。

[0348] 首先,将金属构件27从例如卷轴展开,并且清洁金属构件27的表面。接下来,将金属构件27的外周用从挤出机挤出的粘接剂(例如,包含具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体和苯乙烯系弹性体的粘接剂)被覆以形成用于形成粘接层25的层。然后,将层的表面进一步用从挤出机挤出的树脂(例如,热塑性弹性体)被覆以形成其中金属构件27的外周隔着粘接层25被覆有被覆树脂层28的树脂-金属复合构件26。所获得的树脂-金属复合构件26围绕卷轴58卷绕。

[0349] [树脂帘线构件卷绕步骤]

[0350] 树脂帘线构件卷绕步骤参考图3在以下描述。图3为用于说明使用树脂帘线构件加热装置和辊类来使树脂帘线构件配置于轮胎骨架体的胎冠部上的操作的说明图。在图3中,树脂帘线构件供给设备56包括:其上卷绕了树脂-金属复合构件26的卷轴58;在卷轴58的帘线输送方向下游侧配置的树脂帘线构件加热装置59;在树脂-金属复合构件26输送方向下游侧配置的第一辊60;沿朝向或远离轮胎外周面的方向移动第一辊60的第一圆筒装置62;在第一辊60的树脂-金属复合构件26输送方向下游侧配置的第二辊64;和沿朝向或远离轮胎外周面的方向移动第二辊64的第二圆筒装置66。第二辊64可用作由金属制成的冷却辊。进一步,第一辊60的表面或第二辊64的表面涂布有氟树脂(TEFLON(注册商标),在本实施方案中),以抑制熔融的或软化的树脂材料的附着。结果,所加热的树脂帘线构件与轮胎骨架体的树脂牢固地一体化。

[0351] 树脂帘线构件加热装置59包括产生热风的加热器70和风扇72。另外,树脂帘线构件加热装置59包括:其中供给了热风并且其中树脂-金属复合构件26经过内部空间的加热箱74;和排出由此加热的树脂-金属复合构件26的排出口76。

[0352] 在本步骤中,首先,树脂帘线构件加热装置59的加热器70的温度增加,并且将由加热器70加热的周围的空气通过由风扇72的旋转产生的气流输送至加热箱74。然后,将从卷轴58展开的树脂-金属复合构件26输送至其内部空间已经由热风加热的加热箱74中,由此加热树脂-金属复合构件26(例如,树脂-金属复合构件26的温度升高至约100℃~约250℃)。将由此加热的树脂-金属复合构件26经过排出口76,并且在恒定张力下围绕沿图3中示出的箭头R的方向旋转的轮胎骨架体17的胎冠部16的外周面螺旋状地卷绕。此处,一旦加热的树脂-金属复合构件26的被覆树脂层接触胎冠部16的外周面,接触部的树脂材料熔融或软化,由此熔融接合至轮胎骨架体的树脂并且与胎冠部16的外周面一体化。在本过程中,因为树脂帘线构件也与相邻的树脂帘线构件熔融接合,卷绕在没有间隙的状态下进行。结果,抑制了空气进入其中埋设了树脂-金属复合构件26的部分。

[0353] 树脂-金属复合构件26的埋设深度L可以通过改变树脂-金属复合构件26的加热温

度、作用于树脂-金属复合构件26的张力、和由第一辊60所施加的压力等来调节。在一个实施方案中,树脂-金属复合构件26的埋设深度L设定为树脂-金属复合构件26的直径D的1/5以上。

[0354] 接下来,将带状的胎面30围绕其中已经埋设了树脂-金属复合构件26的轮胎骨架体17的外周面卷绕,并且将所得物在硫化罐或模具中加热(硫化)。胎面30可以由未硫化橡胶或硫化橡胶形成。

[0355] 之后,将由硫化橡胶形成的密封层24使用粘接剂等粘接至轮胎骨架体17的各胎圈部12,由此完成轮胎10。

[0356] 在第一实施方案的轮胎的制造方法中,轮胎骨架体半体17A的接合部使用接合模具来加热;然而,本公开不限于该实施方案,并且轮胎骨架体半体17A可以通过以下而接合在一起:例如,使用另外配置的高频加热器等来加热接合部,或者使接合部预先通过热风或用红外线辐射的照射等而软化或熔融,接着使用接合模具向接合部施加压力。

[0357] 在第一实施方案的轮胎的制造方法中,树脂帘线构件供给设备56具有作为第一辊60和第二辊64的两个辊;然而,本公开不限于该构成,并且树脂帘线构件供给设备56可以具有这些辊中的仅之一(即,单辊)。

[0358] 在第一实施方案的轮胎的制造方法中,采用其中加热树脂-金属复合构件26并且由此加热的树脂-金属复合构件26使得轮胎骨架体17的与树脂-金属复合构件26接触的部分的表面熔融或软化的方面;然而,本公开不限于该实施方案,并且还可以采用其中不加热树脂-金属复合构件26,要埋设树脂-金属复合构件26的胎冠部16的外周面使用热风产生设备来加热,并且将树脂-金属复合构件26接着埋设入胎冠部16中的构成。

[0359] 进一步,在第一实施方案的轮胎的制造方法中,采用其中树脂帘线构件加热装置59的热源包括加热器和风扇的方面;然而,本公开不限于该实施方案,并且还可以采用其中树脂-金属复合构件26由辐射热(例如,红外线辐射)直接加热的方面。

[0360] 此外,在第一实施方案的轮胎的制造方法中,采用其中将埋设了树脂-金属复合构件26的热塑性树脂材料的熔融或软化的部分通过由金属制成的第二辊64来强制冷却的方面;然而,本公开不限于该实施方案,并且还可以采用其中将冷风直接吹送至其中热塑性树脂材料已经熔融或软化的部分并且热塑性树脂材料的熔融或软化的部分由此受到强制冷却的方面。

[0361] 从制造的观点,容易地螺旋状地卷绕树脂-金属复合构件26;然而,例如,还可以实施将树脂-金属复合构件26不连续地沿宽度方向配置的方法。

[0362] 在第一实施方案的轮胎的制造方法中,采用其中带状的胎面30围绕其中已经埋设了树脂-金属复合构件26的轮胎骨架体17的外周面卷绕并且接着加热(硫化)胎面30的方面;然而,本公开不限于该实施方案,并且还可以采用其中将硫化的带状胎面使用粘接剂等粘接在轮胎骨架体17的外周面上的方面。硫化的带状胎面的实例包括用于翻新轮胎的预固化胎面。

[0363] 本发明的第一实施方案的轮胎10为所谓的无内胎轮胎,其中通过将胎圈部12安装至轮辋20上,在轮胎10与轮辋20之间形成气室;然而,本发明不限于该实施方案,并且本公开中的轮胎可以为完整的管状。

[0364] 迄今为止,本公开已经参考实施方案来描述;然而,这些实施方案仅是实例,并且

本公开可以在不偏离本公开的主旨的范围内在各种修改下进行。要理解的是，本公开的权利范围不限于这些实施方案。

[0365] 根据本公开的一个实施方案的轮胎涵盖以下方面的轮胎。

[0366] <1>一种轮胎用树脂-金属复合构件，所述构件依序包括：金属构件；粘接层；和被覆树脂层，其中：

[0367] 所述粘接层包括含有具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体的连续相和含有苯乙烯系弹性体的不连续相，并且

[0368] 相对于所述粘接层全体的所述连续相的比例为60质量%～93质量%。

[0369] <2>根据<1>的轮胎用树脂-金属复合构件，其中所述具有极性官能团的聚酯系热塑性弹性体具有作为所述极性官能团的选自由环氧基、羧基及其酸酐基、和氨基组成的组的至少一种。

[0370] <3>根据<1>或<2>的轮胎用树脂-金属复合构件，其中所述苯乙烯系弹性体中的苯乙烯比率为10质量%～45质量%。

[0371] <4>根据<1>～<3>任一项的轮胎用树脂-金属复合构件，其中所述苯乙烯系弹性体包含选自苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-异丁烯共聚物或苯乙烯-乙烯-异戊二烯共聚物中的至少一种。

[0372] <5>根据<1>～<3>任一项的轮胎用树脂-金属复合构件，其中所述苯乙烯系弹性体包含选自苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-异丁烯共聚物或苯乙烯-乙烯-异戊二烯共聚物中的至少一种。

[0373] <6>根据<1>～<5>任一项的轮胎用树脂-金属复合构件，其中所述苯乙烯系弹性体具有极性官能团。

[0374] <7>根据<1>～<6>任一项的轮胎用树脂-金属复合构件，其中所述苯乙烯系弹性体包含嵌段共聚物或无规共聚物中的至少一种。

[0375] <8>一种轮胎，其包括：

[0376] 包含弹性材料的环状的轮胎骨架体；和

[0377] 根据<1>～<7>任一项的轮胎用树脂-金属复合构件。

[0378] <9>根据<8>的轮胎，其中所述轮胎用树脂-金属复合构件构成增强带束构件，所述增强带束构件围绕所述轮胎骨架体的外周部沿圆周方向卷绕。

[0379] <10>根据<8>的轮胎，其中所述轮胎用树脂-金属复合构件构成胎圈构件。

[0380] 实施例

[0381] 本公开参考实施例在以下具体地描述，但不以任何方式限于此。表述“份”是指质量份，除非另有说明。

[0382] [实施例3]

[0383] <树脂-金属复合构件的制备>

[0384] 根据在第一实施方案的轮胎的制造方法中的树脂帘线构件成形步骤，用于形成粘接层的层通过以下来形成：将具有表1中示出的配方的加热熔融的粘接层形成用组合物（即，“TPC-1”和“SEBS-5”的混合物）附着至平均直径为 $\varphi 1.15\text{mm}$ 的复丝（通过将各自的直

径为φ0.35mm的七根单丝(由钢制成,强度:280N,伸长率:3%)捻合而获得的捻合丝)。

[0385] 然后,将由挤出机挤出的具有表1中示出的配方的被覆树脂层形成用组合物(即,被覆树脂P-1)附着至用于形成粘接层的层的外周以被覆该层,并且将所得产物冷却。挤出条件如下:金属构件温度为200℃,被覆树脂温度为240℃,并且挤出速度为30m/min。

[0386] 如上所述,制备了具有其中复丝(金属构件)的外周隔着由粘接层形成用组合物(“TPC-1”和“SEBS-5”的混合物)形成的粘接层被覆有由被覆树脂层形成用组合物(被覆树脂P-1)形成的被覆树脂层的结构的树脂-金属复合构件。树脂-金属复合构件中的粘接层的平均厚度和被覆树脂层的平均厚度在表1中示出。

[0387] <具有树脂-金属复合构件作为增强带束构件的轮胎的制造>

[0388] 根据第一实施方案的轮胎的制造方法,制备了由包含聚酯系热塑性弹性体(“HYTREL 5557”,DU PONT-TORAY CO.,LTD.制造,熔点:207℃)的树脂材料形成的轮胎骨架体。

[0389] 然后,使用所得的树脂-金属复合构件和轮胎骨架体,制造了生胎,其中树脂-金属复合构件围绕轮胎骨架体的胎冠部配置和卷绕并且将未硫化的胎面橡胶配置在所卷绕的树脂-金属复合构件上。以相邻的树脂-金属复合构件的金属构件间的平均距离为1000μm的方式进行在轮胎骨架体上的树脂-金属复合构件的配置。轮胎尺寸为245/35R18。胎面橡胶的厚度为10mm。

[0390] 将热处理(胎面橡胶的硫化)在170℃、18分钟的条件下施加于以上制造的生胎。

[0391] (拉伸弹性模量的测量)

[0392] 与轮胎的制造分开地,弹性模量测量用样品通过使用用于轮胎的热处理(胎面橡胶的硫化)的条件来制备。

[0393] 具体地,由具有表1中示出的配方的被覆树脂层形成用组合物(即,被覆树脂P-1)形成的厚度为2mm的板通过注射成形来制备,并且制备了被覆树脂层的弹性模量测量用样品,该样品为根据JIS的#3冲切出的哑铃状试验片。另外,由具有表1中示出的配方的粘接层形成用组合物(即,“TPC-1”和“SEBS-5”的混合物)形成的厚度为2mm的板通过注射成形来制备,并且制备了粘接层的弹性模量测量用样品,该样品为根据JIS的#3冲切出的哑铃状试验片。

[0394] 为了向这些样品施加与向轮胎所施加的相同的热历程,使用在与实施例和比较例中记载的轮胎中相同的条件下硫化的轮胎来测量硫化期间轮胎中心线部分附近的树脂-金属复合构件的粘接层部分的温度,使用由测量获得的温度条件和硫化所消耗的时间来热处理样品,并且热处理的样品分别用作“被覆树脂层的弹性模量测量用样品”和“粘接层的弹性模量测量用样品”。

[0395] 使用“被覆树脂层的弹性模量测量用样品”和“粘接层的弹性模量测量用样品”,被覆树脂层的拉伸弹性模量和粘接层的拉伸弹性模量分别通过上述方法来测量。结果在表1中示出。

[0396] <水阻隔性的改善度的测量>

[0397] 使用粘接层的弹性模量测量用样品,水阻隔性的改善度(%)通过以下测量获得并且根据以下提供的评价标准来评价。

[0398] 具体地,水蒸汽透过度根据JIS Z 0208:1976(防湿包装材料的水蒸汽透过度的确

定的试验方法(盘法),在80°C和90%RH下)来测量,并且从下述的比较例1中的水阻隔性测量用样品(下文中,也称为“标准样品”)的水蒸汽透过度计算改善度(%)。水阻隔性的改善度(%)由以下式表示,其中要评价的目标样品的水蒸汽透过度由A(g/m²·24h)表示并且标准样品的水蒸汽透过度由B(g/m²·24h)表示。结果在表1中示出。表1中的水阻隔性的改善度中的A~C表示根据以下标准的评价结果,并且括号内的值是指改善度(%)。

[0399] 式:改善度(%) = { (A-B) / A } × 100

[0400] (评价标准)

[0401] A:改善度=25%以上

[0402] B:改善度=10%~小于25%

[0403] C:改善度=小于10%

[0404] <海岛结构的确定>

[0405] 使用粘接层的弹性模量测量用样品,确定海岛结构是否存在与粘接层中。

[0406] 具体地,当通过原子力显微镜(AFM)来观察粘接层时,观察具有包含“TPC-1”的硬化材料的连续相(海部)和包含“SEBS-5”的硬化材料的不连续相(岛部)的海岛结构。

[0407] [实施例6~8和13,比较例1]

[0408] 除了用于形成粘接层的粘接层形成用组合物的配方(TPC-1~EPTPS-8)和用于形成被覆树脂层的被覆树脂层形成用组合物的配方(被覆树脂P-1~被覆树脂P-2)改变为表1中示出的那些以外,以与实施例3中相同的方式生产轮胎。在表1中,配方中的空白栏表明,不包括对应的组分。

[0409] 树脂-金属复合构件中的粘接层的平均厚度和被覆树脂层的平均厚度在表1中示出。

[0410] 以与实施例3中相同的方式,制备了“被覆树脂层的弹性模量测量用样品”和“粘接层的弹性模量测量用样品”,并且分别测量样品的被覆树脂层的拉伸弹性模量和粘接层的拉伸弹性模量。结果在表1中示出。

[0411] 以与实施例3中相同的方式,使用“粘接层的弹性模量测量用样品”,评价水阻隔性的改善度。结果在表1中示出。

[0412] 以与实施例3中相同的方式,使用“粘接层的弹性模量测量用样品”,进行是否存在海岛结构的确定。结果,在实施例6~8和13中,观察到具有包含“TPC-1”的硬化材料的连续相(海部)和包含含有“SEBS-3”~“EPTPS-8”中的至少一种的组合物的硬化材料的不连续相(岛部)的海岛结构。

[0413] <对金属的初始粘接性的试验>

[0414] 作为粘接层与金属构件之间以及被覆树脂层与粘接层之间的粘接性的指标,测量当在制备树脂-金属复合构件之后即刻将粘接层和被覆树脂层从金属构件中剥离时的剥离力。

[0415] 具体地,使用来自A&D Company, Limited的“TENSIRON RTF-1210”,在100mm/min的牵引速度下在室温环境(25°C)下进行180°剥离试验,以测量剥离力(单位:N),并且粘接性根据以下评价标准来评价。结果在表1中示出。

[0416] (评价标准)

[0417] A:剥离力为10N以上。

- [0418] B:剥离力为5N~小于10N。
- [0419] C:剥离力为3N~小于5N。
- [0420] D:剥离力为小于3N。
- [0421] [表1]

			实施例					比较例
			3	6	7	8	13	
被覆树脂层	配方	被覆树脂 P-1	100	100	100	100	20	100
		被覆树脂 P-2					80	
	平均厚度(μm)		470	470	470	470	470	470
	拉伸弹性模量(MPa)		140	140	140	140	240	140
[0422]	粘接层	TPC-1	70	70	70	70	80	100
		SEBS-3		25	20	10	20	
		SEBS-5	30					
		EPTPS-8		5	10	20		
	平均厚度(μm)		30	30	30	30	30	30
	拉伸弹性模量(MPa)		130	190	200	210	200	300
	水阻隔性的改善度(%)		A (27)	B (22)	B (19)	B (11)	B (17)	C (0)
	评价	对金属的初始粘接性的试验	B	B	B	B	B	A

- [0423] 表1中的组分如下。
- [0424] (被覆树脂层)
- [0425] P-1:“HYTREL 5557”,聚酯系热塑性弹性体,DU PONT-TORAY CO.,LTD.制造,熔点:207°C
- [0426] P-2:“HYTREL 6347”,聚酯系热塑性弹性体,DU PONT-TORAY CO.,LTD.制造,熔点:215°C
- [0427] (粘接层)
- [0428] TPC-1:“PRIMALLOY-AP GQ730”,马来酸酐改性的聚酯系热塑性弹性体,Mitsubishi Chemical Corporation制造,熔点:204°C,弹性模量:300MPa
- [0429] SEBS-3:产品名:“TUFTEC H1041”,氢化苯乙烯系热塑性弹性体,Asahi Kasei Corporation制造,聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物(SEBS),苯乙烯比率:30质量%,不饱和度:20%以下
- [0430] SEBS-5:产品名:“TUFTEC H1221”,氢化苯乙烯系热塑性弹性体,Asahi Kasei Corporation制造,聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物(SEBS),苯乙烯比率:12质量%,不饱和度:20%以下
- [0431] EPTPS-8:产品名:“EPOFRIEND CT310”,具有环氧基的不饱和苯乙烯系热塑性弹性体,Daicel Corporation制造,环氧化的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物(SBS),苯乙烯比率:40质量%,环氧当量:1850~2250g/eq。

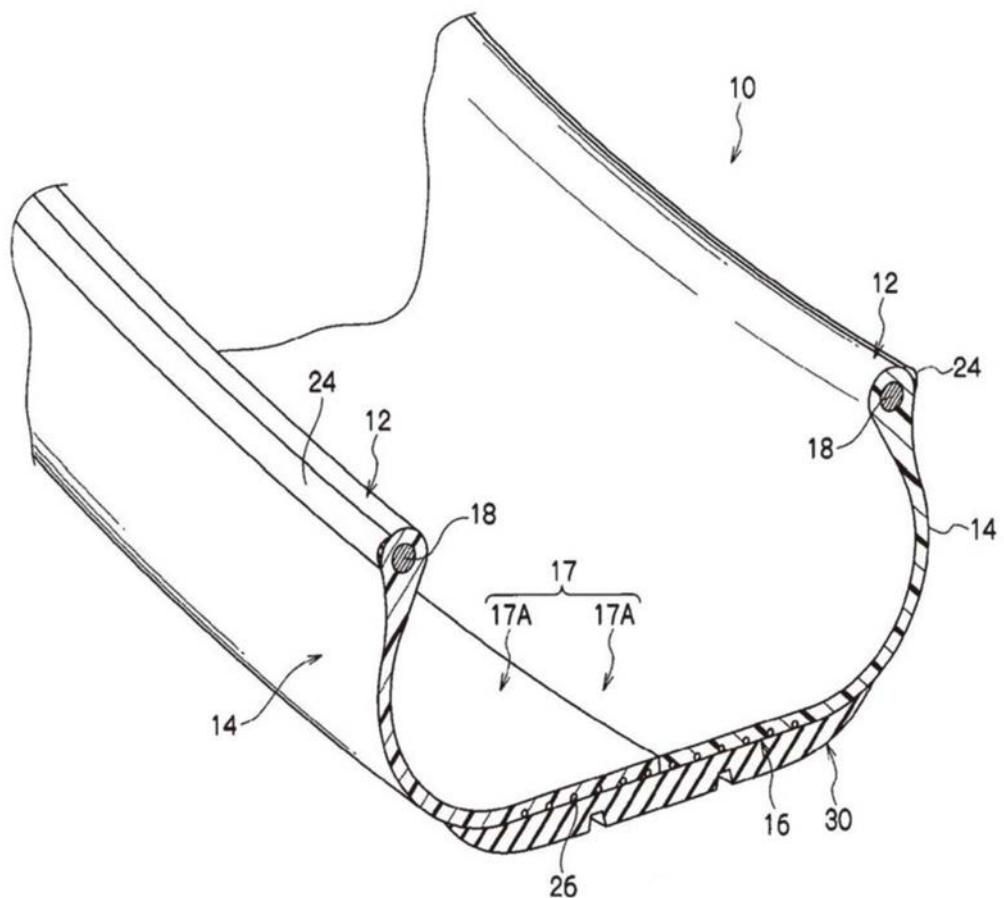


图1A

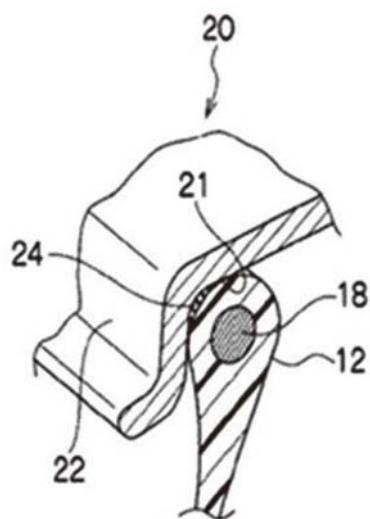


图1B

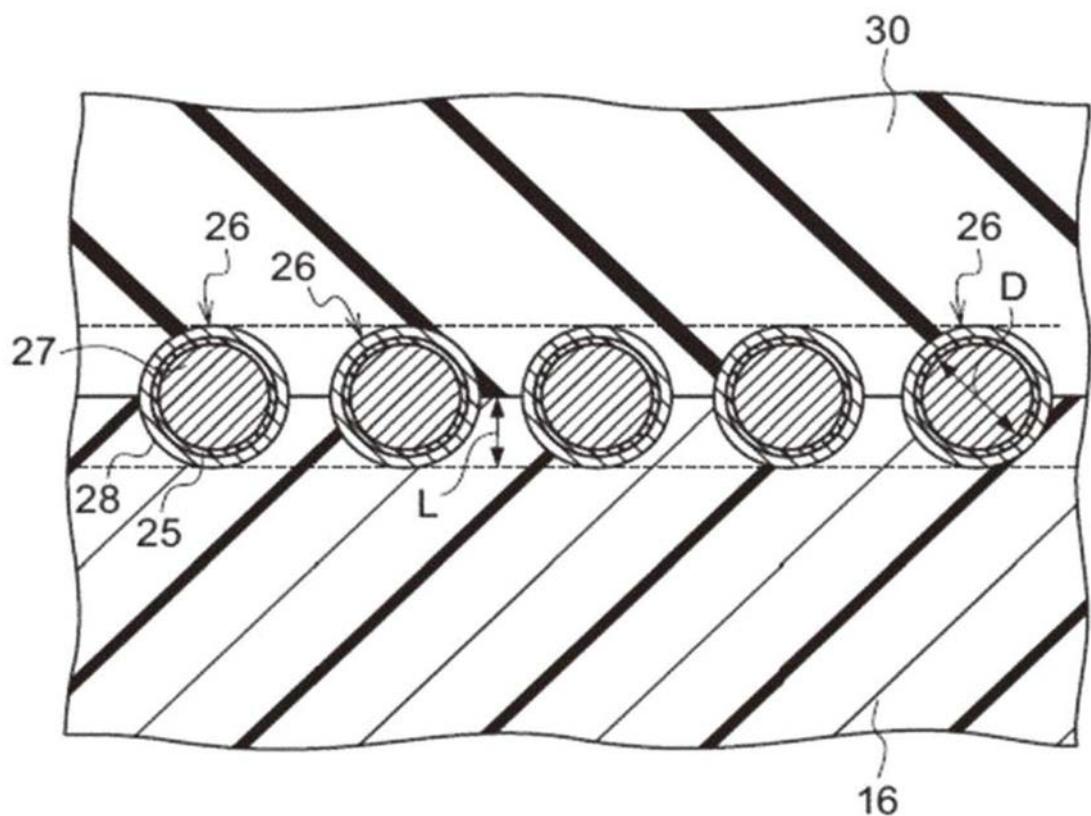


图2

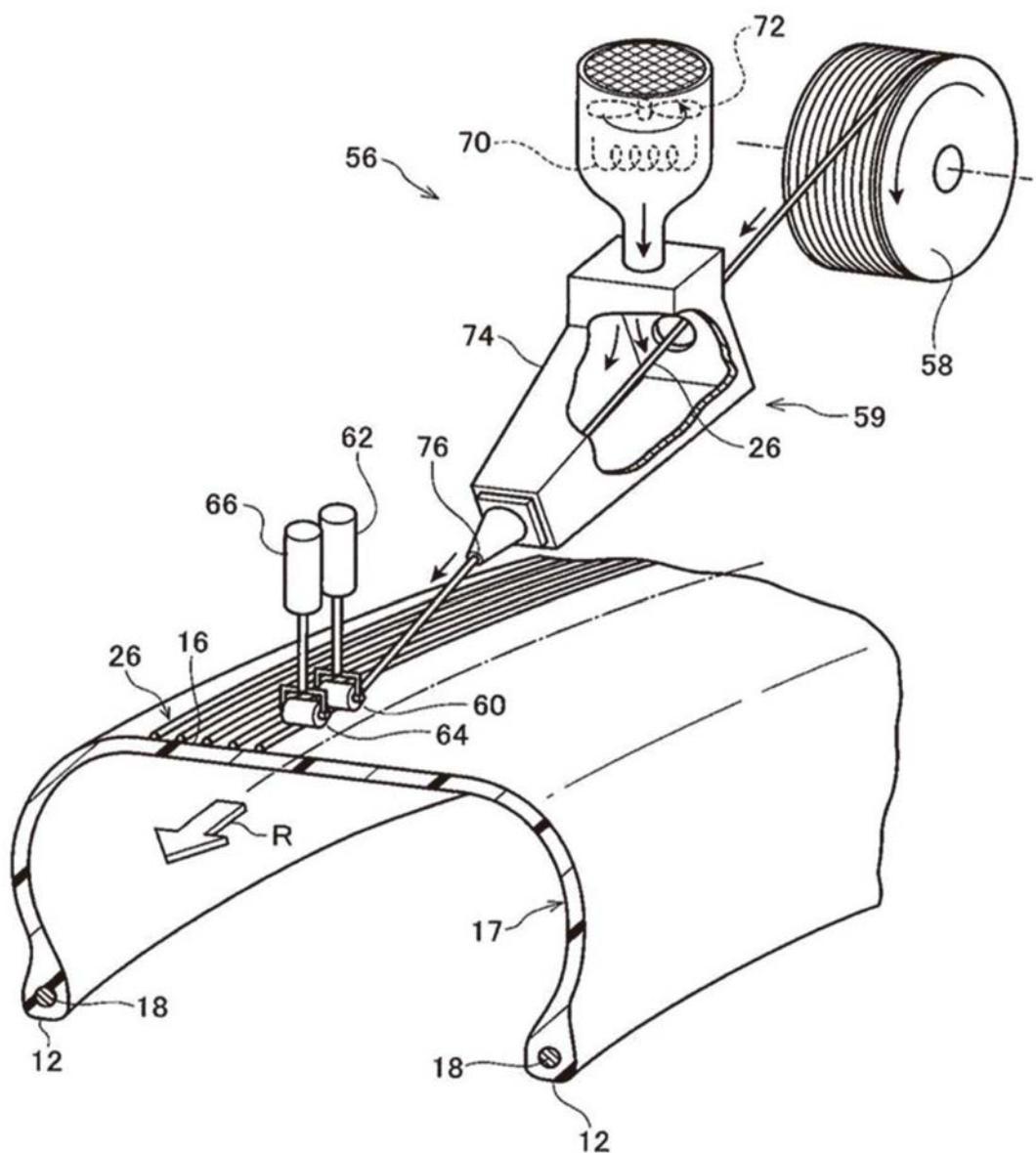


图3