

(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
2018年12月20日(20.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/230249 A1

(51) 国際特許分類:

B60C 9/00 (2006.01) C09J 123/00 (2006.01)
B32B 15/09 (2006.01) C09J 125/04 (2006.01)
B32B 25/04 (2006.01) C09J 125/10 (2006.01)
B60C 5/01 (2006.01) C09J 167/00 (2006.01)
B60C 9/22 (2006.01) C09J 171/10 (2006.01)
B60C 15/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/019114

(22) 国際出願日: 2018年5月17日(17.05.2018)

(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 2017-118904 2017年6月16日(16.06.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).

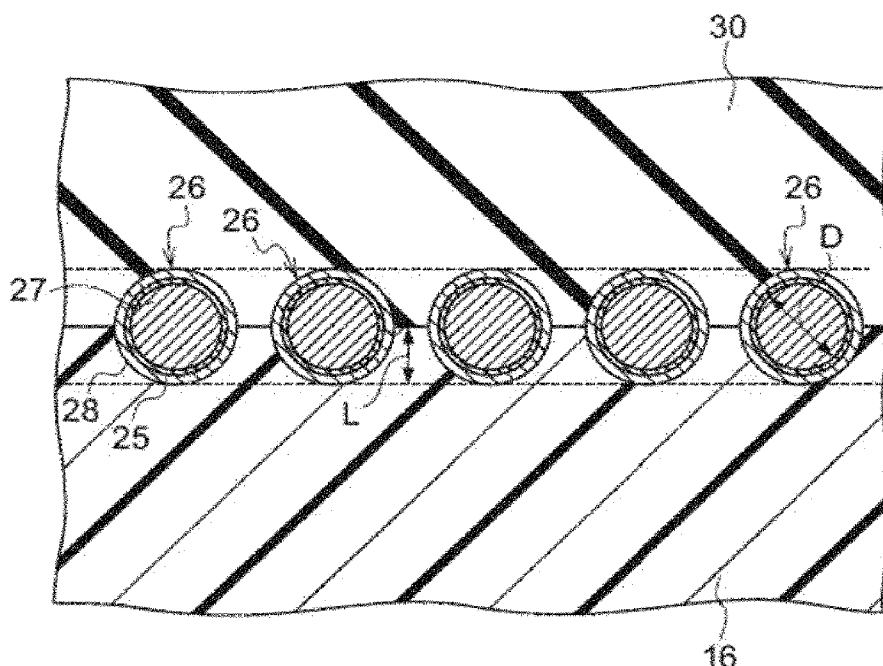
(72) 発明者: 中北 行紀 (NAKAKITA, Yukinori); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 筆本 啓之(FUDEMOTO, Hiroyuki); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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,

(54) Title: RESIN-METAL COMPOSITE MEMBER FOR TIRE, AND TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ用樹脂金属複合部材、及びタイヤ



(57) Abstract: This resin-metal composite member for a tire has a metal member, an adhesive layer, and a cover resin layer in the stated order, wherein the adhesive layer has: a continuous phase containing a polyester thermoplastic elastomer having a polar functional group; and a discontinuous phase containing a polyphenylene ether resin and/or a styrene resin, and a styrene elastomer having an epoxy group.

(57) 要約: 金属部材と接着層と被覆樹脂層とをこの順に有するタイヤ用樹脂金属複合部材であって、接着層が、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有する連続相と、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の少なくとも一方とエポキシ基を有するスチレン系エラストマーとを含有する不連続相と、を有する、タイヤ用樹脂金属複合部材。

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： タイヤ用樹脂金属複合部材、及びタイヤ

技術分野

[0001] 本開示は、タイヤ用樹脂金属複合部材、及びタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来から、タイヤの耐久性（耐応力、耐内圧及び剛性）を高める試みのひとつとして、タイヤ本体（以下、タイヤ骨格体ともいう）に、金属部材である補強コードを螺旋状に巻回した補強ベルト部材を設けることが行なわれている。

また、通常、タイヤにはリムへの固定の役割を担うビードが設けられており、ビードワイヤーとして金属製のワイヤーが用いられている。

[0003] なお、こうした補強コードやビードワイヤー等の金属部材を樹脂材料で被覆することにより、タイヤに設けられる金属部材とタイヤ骨格体との接着耐久性を向上させる方法が提案されている。

[0004] 例えば、少なくとも熱可塑性樹脂材料で形成され且つ環状のタイヤ骨格体を有するタイヤであって、前記タイヤ骨格体の外周部に周方向に巻回されて補強コード層を形成する補強コード部材を有し、前記熱可塑性樹脂材料が少なくともポリエステル系熱可塑性エラストマーを含むタイヤが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] また、1つ以上の補強用スレッド；前記スレッド又は各スレッドを個別的に、又はいくつかのスレッドを集団的に被覆する、ガラス転移温度がプラスである少なくとも1つの熱可塑性ポリマー、ポリ（p-フェニレンエーテル）及びガラス転移温度がマイナスである官能基化不飽和熱可塑性スチレン（TPS）エラストマーを含み、前記TPSエラストマーがエポキシド基、カルボキシル基及び酸無水物基又はエステル基より選ばれた官能基を持っている熱可塑性ポリマー組成物の層を含む複合補強材が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

[0006] 特許文献 1 : 特開 2 0 1 2 - 0 4 6 0 2 5 号公報

特許文献 2 : 国際公開第 2 0 1 2 / 1 0 4 2 8 1 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記のように、補強コードやビードワイヤー等の金属部材を樹脂材料で被覆することで、タイヤ骨格体との接着性を向上させる技術が知られているが、タイヤの耐久性向上の観点からは、さらなる接着耐久性の向上が求められている。

また、タイヤが走行時に湿熱環境下に置かれた場合においても、水分による耐久性低下（例えば、金属部材の錆等に伴う耐久性低下）を起こりにくくすることも求められている。

[0008] 本開示は、上記事情に鑑み、タイヤに設けられる金属部材を含む部材であって、接着耐久性及び湿熱耐久性に優れたタイヤ用樹脂金属複合部材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するための具体的な手段には、以下の態様が含まれる。

< 1 > 金属部材と接着層と被覆樹脂層とをこの順に有するタイヤ用樹脂金属複合部材であって、前記接着層が、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有する連続相と、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の少なくとも一方とエポキシ基を有するスチレン系エラストマーとを含有する不連続相と、を有する、タイヤ用樹脂金属複合部材。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、タイヤに設けられる金属部材を含む部材であって、接着耐久性及び湿熱耐久性に優れたタイヤ用樹脂金属複合部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]図 1 A は、本開示の一実施形態に係るタイヤの一部の断面を示す斜視

図である。

[図1B]図 1 Bは、リムに装着したビード部の断面図である。

[図2]図 2は、第一の実施形態のタイヤのタイヤ骨格体のクラウン部に補強コード部材が埋設された状態を示すタイヤ回転軸に沿った断面図である。

[図3]図 3は、補強コード部材加熱装置、およびローラ類を用いてタイヤ骨格体のクラウン部に補強コード部材を設置する動作を説明するための説明図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本開示の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0013] 本明細書において「樹脂」とは、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、及び熱硬化性樹脂を含む概念であり、加硫ゴムは含まない。また、以下の樹脂の説明において「同種」とは、エステル系同士、スチレン系同士等、樹脂の主鎖を構成する骨格と共通する骨格を備えたものを意味する。

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

本明細書において「工程」との語には、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その目的が達成されるものであれば、当該工程も本用語に含まれる。

[0014] また、本明細書において「熱可塑性樹脂」とは、温度上昇とともに材料が軟化、流動し、冷却すると比較的硬く強度のある状態になるが、ゴム状弾性を有しない高分子化合物を意味する。

本明細書において「熱可塑性エラストマー」とは、ハードセグメント及びソフトセグメントを有する共重合体を意味する。熱可塑性エラストマーとして具体的には、例えば、結晶性で融点の高いハードセグメント又は高い凝集力のハードセグメントを構成するポリマーと、非晶性でガラス転移温度の低いソフトセグメントを構成するポリマーと、を有する共重合体が挙げられる。

。また、熱可塑性エラストマーとしては、例えば、温度上昇とともに材料が軟化、流動し、冷却すると比較的硬く強度のある状態になり、かつ、ゴム状弾性を有するものが挙げられる。

なお、上記ハードセグメントは、例えば、主骨格に芳香族基若しくは脂環式基等の剛直な基を有する構造、又は分子間水素結合若しくは $\pi-\pi$ 相互作用による分子間パッキングを可能にする構造等のセグメントが挙げられる。また、ソフトセグメントは、例えば、主鎖に長鎖の基（例えば長鎖のアルキレン基等）を有し、分子回転の自由度が高く、伸縮性を有する構造のセグメントが挙げられる。

[0015] <タイヤ用樹脂金属複合部材>

本開示の一実施形態に係るタイヤ用樹脂金属複合部材（以下単に「樹脂金属複合部材」とも称す）は、金属部材と、接着層と、被覆樹脂層と、をこの順に有する。そして、接着層が、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有する連続相と、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の少なくとも一方とエポキシ基を有するスチレン系エラストマーとを含有する不連続相と、を有する。

[0016] 上記のように、タイヤ骨格体の外周部に巻回して設けられる補強ベルト部材の補強コード、タイヤのリムへの固定の役割を担うビードにおけるビードワイヤー等として、金属部材が用いられている。なお、通常のタイヤ骨格体はゴム又は樹脂等の弾性材料で構成されているが、上記のようにタイヤに設けられる金属部材には、タイヤの耐久性向上の観点から、タイヤ骨格体等の弾性材料との接着性の向上が、強く求められている。

また、タイヤは走行時に湿熱環境下に置かれることがあるため、湿熱耐久性も求められている。

[0017] そこで、本発明者らは、金属部材の表面に、接着層と被覆樹脂層とをこの順に設けた樹脂金属複合部材とし、接着層が、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有する連続相と、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の少なくとも一方とエポキシ基を有するスチレン系エ

ラストマーとを含有する不連続相と、を有する構成とすることで、優れた接着耐久性及び湿熱耐久性が得られることを見出した。

その理由は、以下のように推察される。

[0018] まず、「極性官能基」とは、化学的な反応性（官能性）を示す基であって分子内に電荷の偏り（極性）をもたらす基を表す。

上記実施形態では、接着層の連続相に、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含む。そのため、極性官能基による電荷の偏りによって、金属部材がその表面に有する水和した水酸基との間で相互作用が生じ、両者の間に引力をもたらし、金属部材と接着層との高い接着性が得られるものと考えられる。

[0019] そして、接着層を介して被覆樹脂層を設けることで、金属部材とタイヤ骨格体等の弾性材料との間の剛性の差を緩和することができるため、タイヤに設ける金属部材を備えた樹脂金属複合部材として、優れた接着耐久性を実現し得るものと推察される。

[0020] また、接着層の不連続相にポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の少なくとも一方（以下「特定樹脂」ともいう）を含むことで、接着層の水バリア性（水分を通しにくい性質）が向上する。それにより、湿熱環境下においても水分が金属部材に到達しにくく、水分に起因する部材の劣化（例えば、金属部材の錆に起因する腐食及び剥がれ等）が抑制され、湿熱耐久性が向上する。

しかしながら、ポリエステル系熱可塑性エラストマーと上記特定樹脂との親和性が低いため、両者を併用すると、金属部材との接着性が得られても、接着層自体が破断しやすくなり、結果として接着耐久性が低下する場合がある。

[0021] そこで、特定樹脂を含有する不連続相に、エポキシ基を有するスチレン系エラストマーをさらに含有させる。それにより、接着層が破断しにくくなり、接着耐久性と湿熱耐久性とを両立することができる。上記構成により接着層の破断が抑制される理由は定かでは無いが、スチレン系エラストマーのエ

ポキシ基とポリエステル系熱可塑性エラストマーのエステル結合及び極性官能基との相互作用により引き合い、連続相と不連続相との界面強度が高まるためと推察される。特に、ポリエステル系熱可塑性エラストマーの極性官能基がエポキシ基と化学反応する基である場合は、スチレン系エラストマーのエポキシ基とポリエステル系熱可塑性エラストマーの極性官能基との化学反応により、さらに上記界面強度が高まると考えられる。このように、連続相と不連続相との界面強度が高まることで、接着層の伸びに対する耐久性が向上し、破断しにくくなると考えられる。

以上のように、連続相のポリエステル系熱可塑性エラストマーの極性官能基による金属部材との接着性と、不連続相の特定樹脂による水バリア性と、の両方を高めつつ、接着層の伸びに対する耐久性を高めることで、接着耐久性と湿熱耐久性が両立される。

[0022] 以下、樹脂金属複合部材の各構成部材について詳細に説明する。

[0023] 樹脂金属複合部材は、金属部材と、接着層と、被覆樹脂層と、がこの順に配置された構造を有し、その形状は特に制限されない。樹脂金属複合部材の形状としては、例えば、コード状、シート状等が挙げられる。

[0024] 樹脂金属複合部材の用途としては、タイヤに含まれるタイヤ骨格体のクラウン部（外周部）に配置される補強ベルト部材、タイヤのリムへの固定の役割を担うビード部材等が挙げられる。

例えば、樹脂金属複合部材を補強ベルト部材として用いる態様としては、一本又は複数本のコード状の樹脂金属複合部材がタイヤ骨格体の外周部に、タイヤの周方向に沿って配置されて形成されたベルト層、複数のコード状の樹脂金属複合部材がタイヤの周方向に対して角度を有し、互いに交錯するように配置された交錯ベルト層等として用いることができる。

[0025] 樹脂金属複合部材において「金属部材と接着層と被覆樹脂層とをこの順に有する」構造には、例えば、金属部材の表面の全部が接着層を介して被覆樹脂層で被覆された状態と、金属部材の表面の一部が接着層を介して被覆樹脂層で被覆された状態と、が含まれる。なお、少なくとも樹脂金属複合部材と

タイヤ骨格体等の弾性部材とが接する領域において、金属部材と、被覆樹脂層よりも相対的に引張弾性率の大きな接着層と、被覆樹脂層と、がこの順に配置された構造となっていることが好ましい。また、樹脂金属複合部材は、金属部材、接着層、及び被覆樹脂層のほかにその他の層を有してもよいが、金属部材と被覆樹脂層との接着性の観点から、金属部材と接着層とが少なくとも一部で直接接触しており、また接着層と被覆樹脂層とが少なくとも一部で直接接触する。

[0026] [金属部材]

金属部材は特に制限されず、例えば、従来のゴム製タイヤに用いられる金属製のコード等を適宜用いることができる。金属製のコードとしては、例えば、一本の金属コードからなるモノフィラメント（単線）、複数本の金属コードを撚ったマルチフィラメント（撚線）等が挙げられる。また、金属部材の形状は線状（コード状）に限られるものではなく、例えば板状の金属部材であってもよい。

金属部材としては、タイヤの耐久性をより向上させる観点からは、モノフィラメント（単線）又はマルチフィラメント（撚線）が好ましく、マルチフィラメントがより好ましい。金属部材の断面形状、サイズ（直径）等は、特に限定されるものではなく、所望のタイヤに適したものを適宜選定して用いることができる。

金属部材が複数本のコードの撚り線である場合、複数本のコードの数としては、例えば2本～10本が挙げられ、5本～9本が好ましい。

[0027] タイヤの耐内圧性と軽量化とを両立する観点からは、金属部材の太さは、0.2mm～2mmであることが好ましく、0.8mm～1.6mmであることがより好ましい。金属部材の太さは、任意に選択した5箇所において測定した太さの数平均値とする。金属部材の太さは、上述した方法により定められる。

[0028] 金属部材自体の引張弾性率（以下、特定しない限り、本明細書で「弾性率」とは引張弾性率を意味する。）は、通常、100000MPa～3000

00MPa程度であり、120000MPa～270000MPaであることが好ましく、150000MPa～250000MPaであることが更に好ましい。なお、金属部材の引張弾性率は、引張試験機にてZWICK型チャックを用いて応力-歪曲線を描き、その傾きから算出する。

[0029] 金属部材自体の破断伸び（引張破断伸び）は、通常、0.1%～15%程度であり、1%～15%が好ましく、1%～10%が更に好ましい。金属部材の引張破断伸びは、引張試験機にてZWICK型チャックを用いて応力-歪曲線を描き、歪から求めることができる。

[0030] [接着層]

接着層は、金属部材と被覆樹脂層との間に配置され、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有する連続相と、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の少なくとも一方とエポキシ基を有するスチレン系エラストマーとを含有する不連続相と、を有する。

[0031] <連続相>

連続相は、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを少なくとも含有し、必要に応じてその他の成分を含有してもよい。

ただし、連続相全体に対する極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーの含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。

なお、連続相は、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを、1種のみ含有してもよく、2種以上含有してもよい。極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを2種以上含有する場合、上記含有量は、前記2種以上の極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーの合計含有量を意味する。

[0032] （極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマー）

極性官能基としては、エポキシ基（下記（1）に示す基、なお R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基（例えばアルキル基）を表す）、カルボキシ基（ $-COOH$ ）及びその無水物基、アミノ基（ $-NH_2$ ）、

イソシアネート基 ($-\text{NCO}$)、ヒドロキシ基 ($-\text{OH}$)、イミノ基 ($=\text{NH}$)、並びにシラノール基 ($-\text{SiOH}$) 等が挙げられる。

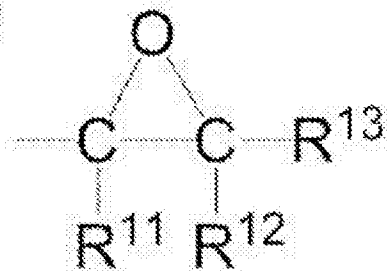
なお、上記「無水物基」とは、2つのカルボキシ基から H_2O が取れた無水物状の基（下記(2-1)に示す無水物状の基、なお R^{21} は単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基（例えばアルキル基）を表す。）を指す。下記(2-1)に示す無水物基は、 H_2O が与えられることで下記(2-2)に示す状態、つまり2つのカルボキシ基を有する状態となる。

これらの中でも、金属部材との接着性の観点から、エポキシ基、カルボキシ基及びその無水物基、ヒドロキシ基、並びにアミノ基が好ましく、エポキシ基、カルボキシ基及びその無水物基、並びにアミノ基がより好ましい。

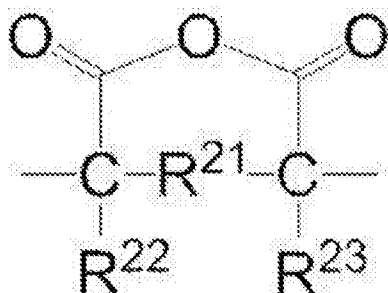
また、極性官能基は、エポキシ基との反応性の観点から、カルボキシ基及びその無水物基、アミノ基、並びにヒドロキシ基が好ましい。

[0033] [化1]

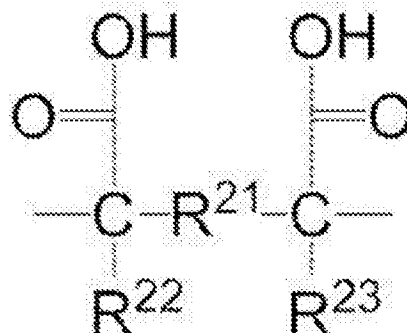
(1)



(2-1)



(2-2)



[0034] 極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーは、極性官能基となる基を有する化合物（誘導体）でポリエステル系熱可塑性エラストマー（TPC）を変性することで得られる。例えば、ポリエステル系熱可塑性エラストマーに極性官能基となる基を有しかつそれとは別に反応性基（例えば不飽和基（エチレン性の炭素－炭素二重結合等））を有する化合物を化学的に結合（付加反応、グラフト反応等）させることで得られる。

[0035] ポリエステル系熱可塑性エラストマーを変性する誘導体（極性官能基となる基を有する化合物）としては、例えば、反応性基を有するエポキシ化合物、不飽和カルボン酸（メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等）、不飽和カルボン酸無水物（無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸等）、その他反応性基を有するカルボン酸及びその無水物、反応性基を有するアミン化合物、反応性基を有するイソシアネート化合物、反応性基を有するアルコール、反応性基を有するシラン化合物、又はその誘導体等が挙げられる。

[0036] （合成方法）

ここで、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマー（以下単に「極性基含有TPC」とも称す）の合成方法について、具体的に説明する。

なお、以下においては、合成方法の一例として、ポリエステル系熱可塑性エラストマー（TPC）を不飽和カルボン酸又はその無水物で変性する方法を取り上げて、説明する。

[0037] 極性基含有TPC（極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマー）は、例えば、ポリアルキレンエーテルグリコールセグメントを含有する飽和ポリエステル系熱可塑性エラストマーの溶融物を、不飽和カルボン酸又はその誘導体により変性処理して得られる。

[0038] 変性とは、ポリアルキレンエーテルグリコールセグメントを含有する飽和ポリエステル系熱可塑性エラストマーの不飽和カルボン酸又はその誘導体によるグラフト変性、末端変性及びエステル交換反応による変性、分解反応に

よる変性等をいう。具体的に、不飽和カルボン酸又はその誘導体が結合している部位としては、末端官能基及びアルキル鎖部分が考えられ、特に末端カルボン酸、末端水酸基及びポリアルキレンエーテルグリコールセグメントのエーテル結合に対して α 位又は β 位の炭素が挙げられる。特に、ポリアルキレンエーテルグリコールセグメントのエーテル結合に対して α 位に多く結合しているものと推定される。

[0039] (1) 配合材料

(A) 飽和ポリエステル系熱可塑性エラストマー

飽和ポリエステル系熱可塑性エラストマーは、通常、ポリアルキレンエーテルグリコールセグメントを含有するソフトセグメントとポリエステルを含有するハードセグメントとからなる、ブロック共重合体である。

[0040] また、飽和ポリエステル系熱可塑性エラストマー中のポリアルキレンエーテルグリコールセグメントの含有量は、該ポリエステル系エラストマー中の58～73質量%であることが好ましく、より好ましくは60～70質量%である。

[0041] このソフトセグメントを構成するポリアルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ(1, 2及び1, 3-プロピレネエーテル)グリコール、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンエーテル)グリコール等が挙げられる。特に好ましいものは、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールである。ポリアルキレンエーテルグリコールとしては、数平均分子量が400～6,000のものが好ましく、600～4,000のものがより好ましく、特に1,000～3,000のものが好適である。なお、ここでいう「数平均分子量」とは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定されたものである。GPCのキャリブレーションには、英国POLYMER LABORATORIES社のPOLYTETRAHYDROFURANキャリブレーションキットを使用すればよい。

[0042] 飽和ポリエステル系熱可塑性エラストマーは、例えば、i) 炭素原子数2

～12の脂肪族及び／又は脂環式ジオールと、i i) 芳香族ジカルボン酸及び／又は脂環式ジカルボン酸又はそれらのアルキルエステル、及びi i i) 数平均分子量が400～6,000のポリアルキレンエーテルグリコールと、を原料とし、エステル化反応又はエステル交換反応により得られたオリゴマーを重縮合させて得ることができる。

[0043] 炭素原子数2～12の脂肪族及び／又は脂環式ジオールとしては、ポリエステル原料、特にポリエステル系熱可塑性エラストマーの原料として通常用いられるものが使用できる。炭素原子数2～12の脂肪族及び／又は脂環式ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、中でも1,4-ブタンジオール、エチレングリコールが好ましく、特に1,4-ブタンジオールが好ましい。これらのジオールは、一種又は二種以上の混合物を使用することができる。

[0044] 芳香族ジカルボン酸及び／又は脂環式ジカルボン酸としては、ポリエステル原料、特にポリエステル系熱可塑性エラストマーの原料として一般的に用いられているものが使用できる。芳香族ジカルボン酸及び／又は脂環式ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸等が挙げられる。これらの中では、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく、特にテレフタル酸が好適である。また、これらのジカルボン酸は2種以上を併用してもよい。芳香族ジカルボン酸及び／又は脂環式ジカルボン酸のアルキルエステルを用いる場合は、上記のジカルボン酸のジメチルエステル又はジエチルエステル等が用いられる。芳香族ジカルボン酸及び／又は脂環式ジカルボン酸のアルキルエステルの好ましいものとしては、ジメチルテレフタレート及び2,6-ジメチルナフタレートが挙げられる。

[0045] また、上記の成分以外に3官能性のトリオール若しくはトリカルボン酸又はそれらのエステルを少量共重合させてもよい。さらにアジピン酸等の脂肪

族ジカルボン酸又はそのジアルキルエステルも共重合成分として使用できる。

このようなポリエステル系熱可塑性エラストマーの市販品としては、三菱ケミカル株式会社製「プリマロイ」、東洋紡績株式会社製「ペルプレン」、東レ・デュポン株式会社製「ハイトレル」等が挙げられる。

[0046] (B) 不飽和カルボン酸又はその誘導体

不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、例えば、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸等の不飽和カルボン酸；例えば、コハク酸2-オクテン-1-イル無水物、コハク酸2-ドデセン-1-イル無水物、コハク酸2-オクタデセン-1-イル無水物、マレイン酸無水物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、ブロモマレイン酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、1-ブテン-3,4-ジカルボン酸無水物、1-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、exo-3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、endo-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸無水物等の不飽和カルボン酸無水物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、グリシジルメタクリレート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸(2-エチルヘキシル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の不飽和カルボン酸エステル等があげられる。この中では、不飽和カルボン酸無水物が好適である。これらの不飽和カルボン酸又はその誘導体は、変性すべきポリ

アルキレンエーテルグリコールセグメントを含有する共重合体の種類及び変性条件に応じて適宜選択すればよく、また二種以上を併用してもよい。この不飽和カルボン酸又はその誘導体は有機溶剤等に溶解して加えることもできる。

[0047] (C) ラジカル発生剤

変性処理に際し、ラジカル反応を行うために用いられるラジカル発生剤としては、例えば *t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ターシャリーブチルオキシ)ヘキサン、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、過酸化カリウム、過酸化水素等の有機及び無機過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハライド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、アゾジ-*t*-ブタン等のアゾ化合物；並びにジクミル等の炭素ラジカル発生剤；等が例示できる。これらのラジカル発生剤は、変性処理に用いるポリアルキレンエーテルグリコールセグメントを含有する飽和ポリエステル系熱可塑性エラストマーの種類、不飽和カルボン酸又はその誘導体の種類、及び変性条件に応じて適宜選択すればよく、また二種以上を併用してもよい。このラジカル発生剤は有機溶剤等に溶解して加えることもできる。また、接着性をさらに向上させるために、ラジカル発生剤だけでなく、変性助剤として、不飽和結合を有する化合物(下記(D))を併用することもできる。

[0048] (D) 不飽和結合を有する化合物

不飽和結合を有する化合物とは、前記(B)不飽和カルボン酸又はその誘導体以外の炭素-炭素多重結合を有する化合物のことをいい、具体的には、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、フェ

ニルスチレン、*o*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*o*-クロロメチルスチレン等のビニル芳香族単量体等が挙げられる。これらの配合により、変性効率の向上が期待できる。

[0049] (2) 配合比

極性基含有TPCを構成する各成分の配合割合は、(A) 飽和ポリエステル系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、(B) 不飽和カルボン酸又はその誘導体が、好ましくは0.01~30質量部、より好ましくは0.05~5質量部、更に好ましくは0.1~2質量部、特に好ましくは0.1~1質量部の配合比となるものであり、また(C) ラジカル発生剤が、好ましくは0.001~3質量部、より好ましくは0.005~0.5質量部、更に好ましくは0.01~0.2質量部、特に好ましくは0.01~0.1質量部の配合比となるものである。

[0050] 極性基含有TPCの赤外吸収スペクトル法による変性量は、下記式 $A_{1786} / (A_{st} \times r)$ の値で0.01~1.5であることが望ましく、好ましくは、0.03~2.5であり、より好ましくは、0.1~2.0であり、特に好ましくは、0.2~1.8である。

[但し、 A_{1786} は、極性基含有TPCの厚さ20 μ mのフィルムについて測定された、1786 cm^{-1} のピーク強度であり、 A_{st} は、標準試料（ポリアルキレンエーテルグリコールセグメントの含有量が65質量%である飽和ポリエステル系エラストマー）の厚さ20 μ mのフィルムについて測定された、規準波数のピーク強度であり、 r は、極性基含有TPC中のポリエステルセグメントのモル分率を、上記標準試料中のポリエステルセグメントのモル分率で除した値である。]

[0051] 極性基含有TPCの赤外吸収スペクトル法による変性量の値を求める方法は、次の通りである。すなわち、厚さ20 μ mのフィルム状の試料を100℃で15時間減圧乾燥し未反応物を除去し、赤外吸収スペクトルを測定する。得られたスペクトラムから、1786 cm^{-1} に現れる酸無水物由来のカルボニル基の伸縮振動による吸収ピーク（1750~1820 cm^{-1} の範囲に

ある該吸収帯の両側の山裾を結んだ接線をベースラインとする)のピーク高さを算出して「ピーク強度 A_{1786} 」とする。一方、標準試料(ポリアルキレンエーテルグリコールセグメントの含有量が65質量%である飽和ポリエステル系エラストマー)の厚さ $20\mu\text{m}$ のフィルムについて、同様に赤外吸収スペクトルを測定する。得られたスペクトラムから、規準波数のピーク、例えばベンゼン環を含む芳香族ポリエステル系エラストマーの場合は、 872cm^{-1} に現れるベンゼン環のC-Hの面外変角による吸収ピーク($850\sim 900\text{cm}^{-1}$ の範囲にある該吸収帯の両側の山裾を結んだ接線をベースラインとする)のピーク高さを算出して「ピーク強度 A_{st} 」とする。なお、この規準波数のピークについては、ハードセグメント由来のピークであって、変性による影響を受けず、かつ、その近傍に重なり合うような吸収ピークのないものから選択すればよい。これら両ピーク強度から、前記式に従って赤外吸収スペクトル法による変性量を算出する。その際、 r としては、変性量を求める極性基含有TPC中のポリエステルセグメントのモル分率を、上記標準試料中のポリエステルセグメントのモル分率で除した値を使用する。また、各試料のポリエステルセグメントのモル分率 m_r は、ポリエステルセグメント及びポリアルキレンエーテルグリコールセグメントの質量分率(w_1 及び w_2)と両セグメントを構成する単量体単位の分子量(e_1 及び e_2)とから、次式によって求める。

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

[0052] (3) 配合方法

極性基含有TPCの合成は、例えば、(A)飽和ポリエステル系熱可塑性エラストマーを、(C)ラジカル発生剤の存在下、(B)不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性することで行われる。この際、成分(A)を溶融物とすると、成分(B)との反応がより効率的に可能となり、十分な変性が実現されるので好ましい。例えば、予備的に、非溶融状態の成分(A)に成分(B)を混合した上で、成分(A)を溶融して成分(B)と反応させる方法も好ましく用いることができる。

また、成分（Ａ）に成分（Ｂ）を混合するには、十分な剪断応力を与えることのできる混練機を使用した、いわゆる溶融混練法を選択することが好ましい。溶融混練法に使用する混練機としては、ミキシングロール、シグマ型回転羽根付混練機、バンバリーミキサー、高速二軸連続ミキサー、一軸、二軸、多軸押出機型混練機等の通常の混練機から、任意のものを選ぶことができる。中でも、反応効率が高いこと及び製造コストが低いことから、二軸押出機が好ましい。溶融混練は、粉状又は粒状の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）、並びに、必要であれば、成分（Ｄ）等の付加的配合材料（任意成分）を、所定の配合割合にて、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Ｖ型ブレンダー等を用いて均一に混合した後、行うこともできる。各成分の混練の温度は、成分（Ａ）の熱劣化分解及び成分（Ｃ）の半減期温度を考慮し、１００℃～３００℃の範囲が好ましく、より好ましくは１２０℃～２８０℃の範囲、特に好ましくは１５０℃～２５０℃の範囲である。実用上、最適な混練温度は、成分（Ａ）の融点より２０℃高い温度から成分（Ａ）の融点までの温度範囲である。さらに、各成分の混練順序及び方法は、特に限定されるものではなく、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、及び成分（Ｃ）と、成分（Ｄ）等の付加的配合材料と、を一括して混練する方法でもよく、成分（Ａ）～成分（Ｃ）のうちの一部を混練した後、成分（Ｄ）等の付加的配合材料を含めた残りの成分を混練する方法でもよい。ただし、成分（Ｃ）を配合する場合は、これを成分（Ｂ）及び必要に応じて用いられる成分（Ｄ）と、同時に添加することが接着性向上の点から好ましい。

[0053] （物性）

・融点

極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマー（極性基含有ＴＰＣ）の融点は、１６０℃以上２３０℃以下が好ましく、１８０℃以上２２７℃以下がより好ましく、１９０℃以上２２５℃以下がさらに好ましい。

融点が１６０℃以上であることで、タイヤ製造時の加熱（例えば加硫）に対する耐熱性に優れる。また、融点が上記範囲であることで、被覆樹脂層に

含まれる樹脂（好ましくはポリエステル系熱可塑性エラストマー）との間で近い融点とすることが容易となり、近い融点とすることでより優れた接着性を得られる。

なお、極性基含有TPCの融点は、示差走査熱量測定（Differential scanning calorimetry; DSC）により得られる曲線（DSC曲線）において、吸熱ピークが得られる温度をいう。融点の測定は、示差走査熱量計DSCを用いて、JIS K 7121:2012に準拠して行なう。測定は、例えば、TAインスツルメント（株）の「DSC Q100」を用いて、掃引速度10℃/minで行うことができる。

[0054] （その他の成分）

連続相が含有してもよいその他の成分としては、例えば、樹脂成分、ゴム成分、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、ガラス繊維等のフィラー、パラフィンオイル等の可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、滑剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、架橋剤、架橋助剤、着色剤、難燃剤、分散剤、帯電防止剤、防菌剤、蛍光増白剤等の各種添加物が挙げられる。中でも、フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系、芳香族アミン系等の各種酸化防止剤の少なくとも一種を含有することが好ましい。

[0055] <不連続相>

不連続相は、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の少なくとも一方（特定樹脂）と、エポキシ基を有するスチレン系エラストマーと、を少なくとも含有し、必要に応じてその他の成分を含有してもよい。

ただし、不連続相全体に対する、ポリフェニレンエーテル樹脂、スチレン樹脂、及びエポキシ基を有するスチレン系エラストマーの合計含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。

[0056] （特定樹脂）

不連続相は、特定樹脂として、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の両方を含有してもよく、いずれか一方のみを含有してもよい。

接着層全体に対する特定樹脂の含有量は、特に限定されないが、接着層の水バリア性向上の観点から、3質量%以上35質量%以下が挙げられ、5質量%以上25質量%以下が好ましく、10質量%以上20質量%以下がより好ましい。

[0057] ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチルー6-エチルー1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジフェニルー1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチルー6-フェニルー1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)などが挙げられる。

また、ポリフェニレンエーテル樹脂として、2,6-ジメチルフェノールと1価のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノール、2-メチルー6-ブチルフェノール等)との共重合体等のポリフェニレンエーテル共重合体も用いることができる。

これらの中でも、ポリフェニレンエーテル樹脂としては、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレンエーテル)がより好ましい。

[0058] ポリフェニレンエーテル樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、例えば、20,000以上60,000以下が挙げられ、25,000以上55,000以下が好ましく、30,000以上50,000以下がより好ましい。

なお、重量平均分子量の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC、型番: HLC-8320GPC、東ソー社製)を用いて行う。測定条件は、カラム: TSK-GEL GMHXL(東ソー社製)、展開溶媒: クロロホルム(和光純薬工業製)、カラム温度: 40℃、流速: 1ml/分で、F T-

I R検出器を用いて重量平均分子量を求める。

[0059] 一方、スチレン樹脂は、公知の製造方法で得られたポリスチレンであれば、ラジカル重合法、イオン重合法のいずれで得られたものも好適に使用できる。

スチレン樹脂の数平均分子量としては、例えば5,000以上500,000以下が挙げられ、好ましくは10,000以上200,000以下であり、より好ましくは12,000以上180,000以下である。

スチレン樹脂の分子量分布（質量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ））は5以下のものが好ましい。

[0060] （エポキシ基を有するスチレン系エラストマー）

不連続相は、エポキシ基を有するスチレン系エラストマーを、1種のみ含有してもよく、2種以上含有してもよい。

接着層全体に対するエポキシ基を有するスチレン系エラストマーの含有量は、特に限定されないが、接着耐久性向上の観点から、3質量%以上30質量%以下が挙げられ、5質量%以上25質量%以下が好ましく、10質量%以上20質量%以下がより好ましい。

エポキシ基を有するスチレン系エラストマーの含有量は、例えば、特定樹脂の含有量の0.15倍以上3.5倍以下が挙げられ、0.3倍以上2.0倍以下が好ましく、0.5倍以上1.0倍以下がより好ましい。

[0061] エポキシ基を有するスチレン系エラストマーとしては、例えば、未変性のスチレン系エラストマーにエポキシ基が導入されたものが挙げられる。

未変性のスチレン系エラストマーにエポキシ基を導入する方法としては、例えば、未変性のスチレン系エラストマーと、エポキシ化剤と、を必要に応じて溶媒及び触媒の存在下で反応させる方法が挙げられる。

なお、エポキシ化剤としては、例えば、過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類；過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸等の過酸類；等が挙げられる。

[0062] ここで、「スチレン系エラストマー」は、スチレン骨格を有する化合物に由来する構成単位（以下「スチレン成分」ともいう）を含むエラストマー（すなわち、弾性を有する高分子化合物）であれば特に限定されない。

未変性スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレンとスチレン以外のオレフィンとの共重合体（ブロック共重合体又はランダム共重合体）が挙げられる。また、スチレン以外のオレフィンとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン、エチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。

[0063] 未変性スチレン系エラストマーは、エポキシ基が導入される部位（例えば二重結合）を有していればよく、不飽和型スチレン系エラストマーでも水添スチレン系エラストマーでもよい。

不飽和型スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体（例えば、スチレンーブタジエンランダム共重合体、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（SBS）等）；スチレンーイソプレン共重合体（例えば、スチレンーイソプレンランダム共重合体、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（SIS）等）；等が挙げられる。

[0064] 水添スチレン系エラストマーとしては、例えば、前記不飽和型スチレン系エラストマーを水添したもの（すなわち、オレフィン成分の不飽和結合の少なくとも一部を水素化したもの）が挙げられる。なお、水添スチレン系エラストマーは、エポキシ基が導入される部位として不飽和結合を有していてもよい。

水添スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレンーエチレンーブチレン共重合体（例えば、スチレンーエチレンーブチレンランダム共重合体、ポリスチレンーポリ（エチレンーブチレン）ーポリスチレンブロック共重合体（SEBS）等）；スチレンーエチレンープロピレン共重合体（例えば、スチレンーエチレンープロピレンランダム共重合体、ポリスチレンーポリ（エチレンープロピレン）ブロック共重合体（SEP）、ポリスチレンーポリ（エチレンープロピレン）ーポリスチレンブロック共重合体（SEPS）

、ポリスチレンーポリ（エチレンーエチレンープロピレン）ーポリスチレンブロック共重合体（S E E P S）等）；スチレンーイソブチレン共重合体（例えば、スチレンーイソブチレンランダム共重合体、ポリスチレンーポリイソブチレンブロック共重合体（S I B）、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体（S I B S）等）；スチレンーエチレンーイソプレン共重合体（例えば、スチレンーエチレンーイソプレンランダム共重合体、ポリスチレンーポリ（エチレンーイソプレン）ーポリスチレンブロック共重合体（S I P S）等）；等が挙げられる。

[0065] 未変性のスチレン系エラストマーは、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよいが、ブロック共重合体が好ましい。

ブロック共重合体である未変性のスチレン系エラストマーとしては、例えば、少なくともポリスチレンがハードセグメントを形成し、他のポリマー（例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリエチレン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレン等）が非晶性でガラス転移温度の低いソフトセグメントを形成している材料が挙げられる。

ハードセグメントを形成するポリスチレンとしては、例えば、公知のラジカル重合法、イオン性重合法等で得られるものが好ましく用いられ、具体的には、アニオンリビング重合を持つポリスチレンが挙げられる。

また、ソフトセグメントを形成するポリマーとしては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ（2，3－ジメチルブタジエン）等が挙げられる。

[0066] ハードセグメントを形成するポリマー（ポリスチレン）の数平均分子量は、5000～500000が好ましく、10000～200000がより好ましい。

また、ソフトセグメントを形成するポリマーの数平均分子量としては、5000～1000000が好ましく、10000～800000がより好ましく、30000～500000が更に好ましい。

[0067] ブロック共重合体である未変性のスチレン系エラストマーは、例えば、ハ

ードセグメントを形成するポリマー（すなわちポリスチレン）と、ソフトセグメントを形成するポリマーと、を公知の方法によって共重合することで合成することができる。

一方、ランダム共重合体であるスチレン系エラストマーの合成方法としては、例えば、ラングマイザー等の試薬を用いる方法が挙げられる。

[0068] エポキシ基を有するスチレン系エラストマーは、不飽和結合を有していてもよく、不飽和結合を有していなくてもよい。

エポキシ基を有するスチレン系エラストマーの不飽和度としては、例えば、50%以下が挙げられ、接着層の劣化を抑制する観点からは、20%以下が好ましく、10%以下がより好ましい。

ここで、上記不飽和度の測定は、核磁気共鳴（NMR）を用いて行われ、JIS 6239：2007の原料ゴム—溶液重合SBRのミクロ構造の求め方に準拠して不飽和度が求められる。具体的には、溶媒として重クロロホルムを使用し、C=C（すなわち炭素—炭素二重結合）に相当する80 ppm～145 ppmの範囲のピークの積分値と、それ以外の範囲のピークの積分値を求め、得られた値から算出する。

[0069] エポキシ基を有するスチレン系エラストマー全体に対するスチレン成分の含有量（以下「スチレン比率」ともいう）としては、例えば5質量%以上80質量%以下が挙げられ、耐クラック性、連続相との相溶性の観点から、7質量%以上60質量%以下が好ましく、10質量%以上50質量%以下がより好ましい。

ここで、上記スチレン比率の測定は、核磁気共鳴（NMR）を用いて行われる。具体的には、溶媒にテトラクロロエタンを使用し、スチレンに相当する5.5 ppm～6.5 ppmの範囲のピークの積分値と、それ以外の範囲のピークの積分値を求め、得られた値から算出する。

[0070] 接着層全体に対するエポキシ当量（すなわち、1モルのエポキシ基を含む接着層全体のグラム数）としては、例えば、8000 g/eq以上42000 g/eq以下が挙げられ、9000 g/eq以上40000 g/eq以下

が好ましく、 10000 g/eq 以上 30000 g/eq 以下がより好ましく、 10250 g/eq 以上 30000 g/eq 以下が特に好ましい。

[0071] 上記エポキシ当量が上記範囲であることにより、上記範囲より小さい（つまり、エポキシ基が多すぎる）場合に比べ、スチレン系エラストマーのエポキシ基がポリエステル系熱可塑性エラストマーの極性官能基に強く相互作用することによる、金属部材への接着性の阻害が抑制される。また、上記エポキシ当量が上記範囲であることにより、上記範囲より大きい（つまり、エポキシ基が少なすぎる）場合に比べ、接着層が破断しにくくなり、接着耐久性が向上する。

[0072] また、不連続相全体に対するエポキシ当量（すなわち、1モルのエポキシ基を含む不連続相全体のグラム数）としては、例えば、 2000 g/eq 以上 13000 g/eq 以下が挙げられ、 2500 g/eq 以上 10000 g/eq 以下が好ましく、 3000 g/eq 以上 7000 g/eq 以下がより好ましい。

[0073] 上記エポキシ当量は、JIS K7236：2001に準拠した方法により求められる。

[0074] エポキシ基を有するスチレン系エラストマーの数平均分子量としては、例えば、5,000以上1,000,000以下が挙げられ、連続相との相溶性の観点から10,000以上800,000以下が好ましく、30,000以上600,000以下がより好ましい。重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、例えば10以下が挙げられる。

上記数平均分子量及び比（ M_w/M_n ）は、不連続相が2種以上のスチレン系エラストマーを含有する場合、前記2種以上のスチレン系エラストマー全体における重量平均分子量を意味する。

なお、重量平均分子量及び数平均分子量の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC、型番：HLC-8320GPC、東ソー社製）を用いて行う。測定条件は、カラム：TSK-GEL GMHXL（東ソー社製）、展開溶媒：クロロホルム（和光純薬工業製）、カラム温度：40℃、流速：1m

l / 分で、FT-IR検出器を用いて重量平均分子量を求める。

[0075] (その他の成分)

不連続相は、特定樹脂及びエポキシ基を有するスチレン系エラストマー以外のその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、エポキシ基を有するスチレン系エラストマー以外のスチレン系エラストマー、その他の樹脂（すなわち、特定樹脂及びエポキシ基を有するスチレン系エラストマー以外の樹脂）、添加剤等が挙げられる。不連続相全体に対する上記その他の成分の含有量としては、例えば20質量%以下が挙げられ、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0076] <接着層の特性>

接着層全体に対する前記連続相の割合は、60質量%以上93質量%以下が好ましく、65質量%以上90質量%以下がより好ましく、70質量%以上87質量%以下がさらに好ましい。

連続相の割合が前記範囲であることにより、前記範囲より高い場合に比べて特定樹脂及びエポキシ基を有するスチレン系エラストマーの含有量が高くなるため、接着層の水バリア性及び接着耐久性が向上する。また、連続相の割合が前記範囲であることにより、前記範囲よりも低い場合に比べて、連続相に含有される極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性樹脂による効果が発揮されやすくなり、接着耐久性が向上する。

[0077] なお、接着層は、上記極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有する連続相とスチレン系エラストマーを含有する不連続相とに加えて、他の不連続相（例えば、ポリエステル系熱可塑性エラストマー及びスチレン系エラストマー以外の樹脂、添加剤等の相）を有してもよい。ただし、接着層全体に対する他の不連続相の割合は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

[0078] (物性)

・引張弾性率

接着層は被覆樹脂層よりも引張弾性率が小さい層であることが好ましい。

接着層の引張弾性率は、例えば、接着層の形成に用いる接着剤（接着層形成用組成物）の種類、接着層の形成条件及び熱履歴（例えば、加熱温度、加熱時間等）等によって制御することができる。

接着層の引張弾性率は、例えば下限値は、1 MPa 以上が好ましく、20 MPa 以上がより好ましく、50 MPa 以上がさらに好ましい。引張弾性率が上記下限値以上であることで、金属との接着性能およびタイヤ耐久性に優れる。

また、接着層の引張弾性率の上限値は、乗り心地の観点から、1500 MPa 以下が好ましく、1200 MPa 以下がより好ましく、1000 MPa 以下がさらに好ましい。

なお、接着層の引張弾性率の測定は、被覆樹脂層の引張弾性率と同様の方法で行うことができる。

また、接着層の引張弾性率を E_1 とし、被覆樹脂層の引張弾性率を E_2 としたとき、 E_1/E_2 の値としては、例えば0.05以上0.5以下が挙げられ、0.05以上0.3以下が好ましく、0.05以上0.2以下がより好ましい。 E_1/E_2 の値が前記範囲であることにより、前記範囲よりも小さい場合に比べてタイヤの耐久性に優れ、前記範囲よりも大きい場合に比べて走行時の乗り心地に優れる。

[0079] ・厚み

接着層の平均厚みは、特に制限されないが、走行時の乗り心地及びタイヤの耐久性の観点で、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ ～ $150\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0080] 接着層の平均厚みは、金属部材、接着層及び被覆樹脂層の積層方向に沿って樹脂金属複合部材を切断して得られる断面のSEM画像を任意の5箇所から取得し、得られたSEM画像から測定される接着層の厚みの数平均値とする。各SEM画像における接着層の厚みは、最も厚みの小さい部分（金属部材と接着層との間の界面と、接着層と被覆樹脂層との間の界面との距離が最

小となる部分)で測定される値とする。

[0081] また、接着層の平均厚みを T_1 とし、被覆樹脂層の平均厚みを T_2 としたとき、 T_1/T_2 の値としては、例えば0.1以上0.5以下が挙げられ、0.1以上0.4以下が好ましく、0.1以上0.35以下がより好ましい。 T_1/T_2 の値が前記範囲であることにより、前記範囲よりも小さい場合に比べて走行時の乗り心地に優れ、前記範囲よりも大きい場合に比べてタイヤの耐久性に優れる。

[0082] ・破断伸び

接着層の破断伸びは、30%以上が好ましく、70%以上1200%以下がより好ましく、100%以上800%以下がさらに好ましい。

破断伸びが上記範囲であることにより、上記範囲よりも小さい場合に比べ、外部からの圧力に接着層が追従しやすく、接着耐久性が向上する。また、破断伸びが1200%以下であることにより、1200%を超える場合に比べ、タイヤ走行時の形状保持性能および耐久性能に優れるという利点がある。

なお、接着層の破断伸びは、接着耐久性の観点から、好ましくは30%以上350%以下であり、より好ましくは50%以上200%以下である。

[0083] なお、上記「破断伸び」は、JIS K7113:1995に規定される方法に準拠して測定される値である。

具体的には、3号ダンベル形状の試験片を引張試験機にセットして、室温環境(23℃)下で、100mm/分の速度で試験片を引っ張り、破断伸びの値を測定する。

[0084] [被覆樹脂層]

被覆樹脂層の材質は特に制限されず、例えば、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性材料を用いることができる。

被覆樹脂層は、成形容易性の観点及び接着層に対する接着性の観点から、熱可塑性エラストマーを含むことが望ましい。

[0085] また、被覆樹脂層は、熱可塑性エラストマーの中でも特に、ポリエステル系熱可塑性エラストマーを含むことが望ましい。前記接着層の連続相が極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有するため、被覆樹脂層がポリエステル系熱可塑性エラストマーを含むことで、接着層用の材料（接着剤）と被覆樹脂層用の材料（樹脂）との相溶性に優れる。それにより、接着層表面に樹脂を被覆する際になじみ良く付与することができ、これによって接着層と被覆樹脂層との高い接着性が得られるものと考えられる。

[0086] （ポリエステル系熱可塑性エラストマー）

被覆樹脂層に含まれるポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、極性官能基を有さないポリエステル系熱可塑性エラストマーを含むことが好ましく、未変性のポリエステル系熱可塑性エラストマーを含むことがより好ましい。

被覆樹脂層がポリエステル系熱可塑性エラストマーを含む場合、被覆樹脂層全体に対して50質量%以上含ませることが好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。

ポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、後述のタイヤ骨格体に用いられるポリエステル系熱可塑性エラストマーと同様であり、好ましい態様も同様である。したがって、ここでは、詳細な説明を省略する。

[0087] 被覆樹脂層がポリエステル系熱可塑性エラストマーを含む場合、ポリエステル系熱可塑性エラストマーの融点は、160℃以上230℃以下が好ましく、180℃以上227℃以下がより好ましく、190℃以上225℃以下がさらに好ましい。

融点が160℃以上であることで、タイヤ製造時の加熱（例えば加硫）に対する耐熱性に優れる。また、融点が上記範囲であることで、接着層に含まれる極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーとの間で近い融点とすることが容易となり、近い融点とすることでより優れた接着性が得られる。

なお、被覆樹脂層に含まれるポリエステル系熱可塑性エラストマーの融点

の測定は、前述の極性基含有TPCと同様の方法で行われる。

[0088] (その他の熱可塑性エラストマー)

その他の熱可塑性エラストマーとしては、例えば、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、及びオレフィン系熱可塑性エラストマーは、後述のタイヤ骨格体に用いられる熱可塑性エラストマーと同様であり、好ましい態様も同様である。したがって、ここでは詳細な説明を省略する。

[0089] (熱可塑性樹脂)

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド系熱可塑性樹脂、ポリエステル系熱可塑性樹脂、オレフィン系熱可塑性樹脂、ポリウレタン系熱可塑性樹脂、塩化ビニル系熱可塑性樹脂、ポリスチレン系熱可塑性樹脂等を例示することができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] -ポリアミド系熱可塑性樹脂-

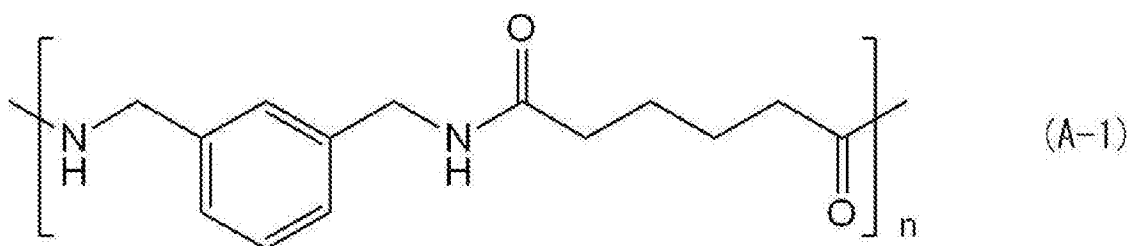
ポリアミド系熱可塑性樹脂としては、後述のタイヤ骨格体に用いられるポリアミド系熱可塑性エラストマーのハードセグメントを形成するポリアミドを挙げることができる。ポリアミド系熱可塑性樹脂としては、具体的には、 ϵ -カプロラクタムを開環重縮合したポリアミド(アミド6)、ウンデカンラクタムを開環重縮合したポリアミド(アミド11)、ラウリルラクタムを開環重縮合したポリアミド(アミド12)、ジアミンと二塩基酸とを重縮合したポリアミド(アミド66)、メタキシレンジアミンを構成単位として有するポリアミド(アミドMX)等を例示することができる。

[0091] アミド6は、例えば、 $\{CO-(CH_2)_5-NH\}_n$ で表すことができる。アミド11は、例えば、 $\{CO-(CH_2)_{10}-NH\}_n$ で表すことができる。アミド12は、例えば、 $\{CO-(CH_2)_{11}-NH\}_n$ で表すことができ

る。アミド66は、例えば、 $\{CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH\}_n$ で表すことができる。アミドMXは、例えば、下記構造式(A-1)で表すことができる。ここで、nは繰り返し単位数を表す。

アミド6の市販品としては、例えば、宇部興産(株)製の「UBEナイロン」シリーズ(例えば、1022B、1011FB等)を用いることができる。アミド11の市販品としては、例えば、アルケマ(株)製の「Rilsan B」シリーズを用いることができる。アミド12の市販品としては、例えば、宇部興産(株)製の「UBEナイロン」シリーズ(例えば、3024U、3020U、3014U等)を用いることができる。アミド66の市販品としては、例えば、宇部興産(株)製の「UBEナイロン」シリーズ(例えば、2020B、2015B等)を用いることができる。アミドMXの市販品としては、例えば、三菱ガス化学(株)製の「MXナイロン」シリーズ(例えば、S6001、S6021、S6011等)を用いることができる。

[0092] [化2]



[0093] ポリアミド系熱可塑性樹脂は、上記の構成単位のみで形成されるホモポリマーであってもよく、上記の構成単位と他のモノマーとのコポリマーであってもよい。コポリマーの場合、各ポリアミド系熱可塑性樹脂における上記構成単位の含有率は、40質量%以上であることが好ましい。

[0094] ポリエステル系熱可塑性樹脂

ポリエステル系熱可塑性樹脂としては、後述のタイヤ骨格体に用いられるポリエステル系熱可塑性エラストマーのハードセグメントを形成するポリエステルを挙げることができる。

ポリエステル系熱可塑性樹脂としては、具体的には、ポリ乳酸、ポリヒドロキシ-3-ブチル酪酸、ポリヒドロキシ-3-ヘキシル酪酸、ポリ(ϵ -カプロラクトン)、ポリエナントラクトン、ポリカプリラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート等の脂肪族ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等の芳香族ポリエステルなどを例示することができる。これらの中でも、耐熱性及び加工性の観点から、ポリエステル系熱可塑性樹脂としては、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。

[0095] ポリエステル系熱可塑性樹脂の市販品としては、例えば、ポリプラスチック(株)製の「ジュラネックス」シリーズ(例えば、2000、2002等)、三菱エンジニアリングプラスチック(株)製の「ノバデュラン」シリーズ(例えば、5010R5、5010R3-2等)、東レ(株)製の「トレコン」シリーズ(例えば、1401X06、1401X31等)等を用いることができる。

[0096] ーオレフィン系熱可塑性樹脂ー

オレフィン系熱可塑性樹脂としては、後述のタイヤ骨格体に用いられるオレフィン系熱可塑性エラストマーのハードセグメントを形成するポリオレフィンを挙げることができる。

オレフィン系熱可塑性樹脂としては、具体的には、ポリエチレン系熱可塑性樹脂、ポリプロピレン系熱可塑性樹脂、ポリブタジエン系熱可塑性樹脂等を例示することができる。これらの中でも、耐熱性及び加工性の点から、オレフィン系熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン系熱可塑性樹脂が好ましい。

ポリプロピレン系熱可塑性樹脂の具体例としては、プロピレンホモ重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体等が挙げられる。 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプ

テン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数3~20程度の α -オレフィン等が挙げられる。

[0097] 被覆樹脂層は、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマー以外の他の成分を含んでもよい。他の成分としては、ゴム、熱可塑性樹脂、各種充填剤（例えば、シリカ、炭酸カルシウム、クレイ等）、老化防止剤、オイル、可塑剤、発色剤、耐候剤等が挙げられる。

[0098] (物性)

・厚み

被覆樹脂層の平均厚みは、特に限定されない。耐久性に優れる点及び溶着性の観点から、10 μ m以上1000 μ m以下であることが好ましく、50 μ m以上700 μ m以下であることがより好ましい。

[0099] 被覆樹脂層の平均厚みは、金属部材、接着層及び被覆樹脂層の積層方向に沿って樹脂金属複合部材を切断して得られる断面のSEM画像を任意の5箇所から取得し、得られたSEM画像もしくはビデオマイクロスコープにより得られる画像から測定される被覆樹脂層の厚みの数平均値とする。各SEM画像における被覆樹脂層の厚みは、最も厚みの小さい部分（接着層と被覆樹脂層との間の界面と、樹脂金属複合部材の外縁との距離が最小となる部分）で測定される値とする。

[0100] ・引張弾性率

被覆樹脂層の引張弾性率は、接着層の引張弾性率よりも大きいことが好ましく、例えば50 MPa以上1000 MPa以下が挙げられ、乗り心地、走行性能の観点から50 MPa以上800 MPa以下が好ましく、50 MPa以上700 MPa以下がより好ましい。

被覆樹脂層の引張弾性率は、例えば、被覆樹脂層に含まれる樹脂の種類等によって制御することができる。

なお、引張弾性率の測定は、JIS K7113:1995に準拠して行う。

具体的には、例えば、島津製作所社製、島津オートグラフAGS-J（5KN）を用い、引張速度を100mm/minに設定し、引張弾性率の測定を行う。なお、樹脂金属複合部材に含まれる被覆樹脂層の引張弾性率を測定する場合、例えば、上記被覆樹脂層と同じ材料の測定試料を別途準備して弾性率測定してもよい。

[0101] <タイヤ>

本開示の一実施形態に係るタイヤは、弾性材料を含む環状のタイヤ骨格体と、前述のタイヤ用樹脂金属複合部材と、を有する。

なお、タイヤ用樹脂金属複合部材は、例えばタイヤ骨格体の外周部に周方向に巻回される補強ベルト部材、ビード部材等として用いられる。

ここで、上記タイヤを構成するタイヤ骨格体について説明する。

[0102] [タイヤ骨格体]

タイヤ骨格体は、弾性材料で形成される。つまり、タイヤ骨格体としては、弾性材料としてのゴム材料で形成される態様（いわゆるゴムタイヤ用のタイヤ骨格体）、弾性材料として樹脂材料で形成される態様（いわゆる樹脂タイヤ用のタイヤ骨格体）等が挙げられる。

[0103] （弾性材料：ゴム材料）

ゴム材料は、ゴム（ゴム成分）を少なくとも含んでいればよく、本開示の効果を損なわない範囲で、添加剤等の他の成分を含んでもよい。ただし、前記ゴム材料中におけるゴム（ゴム成分）の含有量は、ゴム材料の総量に対して、50質量%以上が好ましく、90質量%以上が更に好ましい。タイヤ骨格体は、例えばゴム材料を用いて形成することができる。

[0104] タイヤ骨格体に用いるゴム成分としては、特に限定はなく、従来より公知のゴム配合に使用される天然ゴム及び各種合成ゴムを、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。例えば、下記に示す様なゴム、もしくはこれらの2種以上のゴムブレンドを使用することができる。

上記天然ゴムとしては、シートゴムでもブロックゴムでもよく、RSS #1～#5の総てを用いることができる。

上記合成ゴムとしては、各種ジエン系合成ゴム、ジエン系共重合体ゴム、特殊ゴム、及び変性ゴム等を使用できる。具体的には、例えば、ポリブタジエン（ＢＲ）、ブタジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体（例えばＳＢＲ、ＮＢＲなど）、ブタジエンと他のジエン系化合物との共重合体等のブタジエン系重合体；ポリイソプレン（ＩＲ）、イソプレンと芳香族ビニル化合物との共重合体、イソプレンと他のジエン系化合物との共重合体等のイソプレン系重合体；クロロプレンゴム（ＣＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、ハロゲン化ブチルゴム（Ｘ－ＩＩＲ）；エチレン－プロピレン系共重合体ゴム（ＥＰＭ）、エチレン－プロピレン－ジエン系共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）及びこれらの任意のブレンド物等が挙げられる。

[0105] また、タイヤ骨格体に用いるゴム材料は、目的に応じてゴムに添加物等の他の成分を加えてもよい。

添加物としては、例えば、カーボンブラック等の補強材、充填剤、加硫剤、加硫促進剤、脂肪酸又はその塩、金属酸化物、プロセスオイル、老化防止剤等が挙げられ、これらを適宜配合することができる。

[0106] ゴム材料で形成されるタイヤ骨格体は、含まれるゴムが未加硫の状態である未加硫のゴム材料をタイヤ骨格体の形状に成形し、加熱によってゴムを加硫することで得られる。

[0107] （弾性材料：樹脂材料）

樹脂材料は、樹脂（樹脂成分）を少なくとも含んでいればよく、本開示の効果を損なわない範囲で、添加剤等の他の成分を含んでもよい。ただし、前記樹脂材料中における樹脂（樹脂成分）の含有量は、樹脂材料の総量に対して、５０質量％以上が好ましく、９０質量％以上が更に好ましい。タイヤ骨格体は、例えば樹脂材料を用いて形成することができる。

[0108] タイヤ骨格体に含まれる樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、及び熱硬化性樹脂が挙げられる。走行時の乗り心地の観点から、樹脂材料は、熱可塑性エラストマーを含むことが好ましく、ポリアミド系熱可塑性エラストマーを含むことがより好ましい。一方、接着性の観点からは、樹

脂金属複合部材の被覆樹脂層に含まれる樹脂と同種の材料（例えば、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー等）を、タイヤ骨格体が含むことが好ましい。つまり、樹脂金属複合部材の被覆樹脂層がポリエステル系熱可塑性エラストマーを含む場合、タイヤ骨格体がポリエステル系熱可塑性樹脂及びポリエステル系熱可塑性エラストマーの少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0109] 熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール系熱硬化性樹脂、ユリア系熱硬化性樹脂、メラミン系熱硬化性樹脂、エポキシ系熱硬化性樹脂等が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系熱可塑性樹脂、ポリエステル系熱可塑性樹脂、オレフィン系熱可塑性樹脂、ポリウレタン系熱可塑性樹脂、塩化ビニル系熱可塑性樹脂、ポリスチレン系熱可塑性樹脂等を例示することができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系熱可塑性樹脂、ポリエステル系熱可塑性樹脂、及びオレフィン系熱可塑性樹脂から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ポリアミド系熱可塑性樹脂及びオレフィン系熱可塑性樹脂から選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。なお、ポリアミド系熱可塑性樹脂、ポリエステル系熱可塑性樹脂、及びオレフィン系熱可塑性樹脂は、前述の被覆樹脂層に用いられるポリアミド系熱可塑性樹脂、ポリエステル系熱可塑性樹脂、及びオレフィン系熱可塑性樹脂と同様である。

[0110] 熱可塑性エラストマーとしては、例えば、JIS K6418に規定されるポリアミド系熱可塑性エラストマー（TPA）、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー（TPU）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）、ポリエステル系熱可塑性エラストマー（TPEE）、熱可塑性ゴム架橋体（TPV）、若しくはその他の熱可塑性エラストマー（TPZ）等が挙げられる。なお、走行時に必要とされる弾性、製造時の成形性等を考慮すると、タイヤ骨格体を形成する樹脂材料としては、熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、熱可塑性エラストマーを用いることが更に好ましい。

[0111] ポリアミド系熱可塑性エラストマー

ポリアミド系熱可塑性エラストマーとは、結晶性で融点の高いハードセグメントを形成するポリマーと非晶性でガラス転移温度の低いソフトセグメントを形成するポリマーとを有する共重合体からなる熱可塑性の樹脂材料であって、ハードセグメントを形成するポリマーの主鎖にアミド結合（—CONH—）を有するものを意味する。

ポリアミド系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、少なくともポリアミドが結晶性で融点の高いハードセグメントを形成し、他のポリマー（例えば、ポリエステル、ポリエーテル等）が非晶性でガラス転移温度の低いソフトセグメントを形成している材料が挙げられる。また、ポリアミド系熱可塑性エラストマーは、ハードセグメント及びソフトセグメントの他に、ジカルボン酸等の鎖長延長剤を用いて形成されてもよい。

ポリアミド系熱可塑性エラストマーとしては、具体的には、JIS K 6418 : 2007に規定されるアミド系熱可塑性エラストマー（TPA）、及び特開2004-346273号公報に記載のポリアミド系エラストマー等を挙げることができる。

[0112] ポリアミド系熱可塑性エラストマーにおいて、ハードセグメントを形成するポリアミドとしては、例えば、下記一般式（1）又は一般式（2）で表されるモノマーによって生成されるポリアミドを挙げることができる。

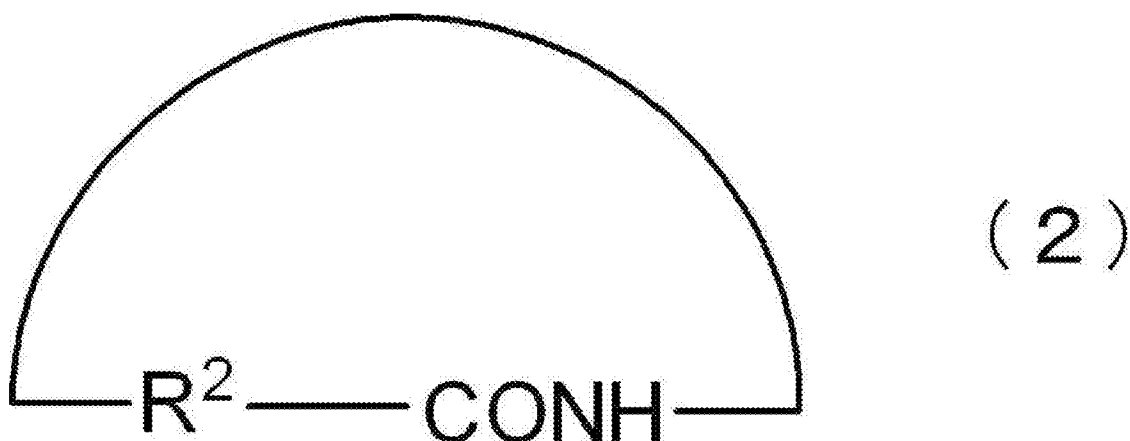
[0113] [化3]



[0114] 上記一般式（1）中、 R^1 は、炭素数2～20の炭化水素の分子鎖（例えば炭素数2～20のアルキレン基）を表す。

[0115]

[化4]



[0116] 上記一般式 (2) 中、 R^2 は、炭素数3～20の炭化水素の分子鎖（例えば炭素数3～20のアルキレン基）を表す。

[0117] 一般式 (1) 中、 R^1 としては、炭素数3～18の炭化水素の分子鎖、例えば炭素数3～18のアルキレン基が好ましく、炭素数4～15の炭化水素の分子鎖、例えば炭素数4～15のアルキレン基が更に好ましく、炭素数10～15の炭化水素の分子鎖、例えば炭素数10～15のアルキレン基が特に好ましい。

また、一般式 (2) 中、 R^2 としては、炭素数3～18の炭化水素の分子鎖、例えば炭素数3～18のアルキレン基が好ましく、炭素数4～15の炭化水素の分子鎖、例えば炭素数4～15のアルキレン基が更に好ましく、炭素数10～15の炭化水素の分子鎖、例えば炭素数10～15のアルキレン基が特に好ましい。

一般式 (1) 又は一般式 (2) で表されるモノマーとしては、 ω -アミノカルボン酸又はラクタムが挙げられる。また、ハードセグメントを形成するポリアミドとしては、これら ω -アミノカルボン酸又はラクタムの重縮合体、ジアミンとジカルボン酸との共縮重合体等が挙げられる。

[0118] ω -アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、10-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等の炭素数5～20の脂肪族 ω -アミ

ノカルボン酸等を挙げることができる。また、ラクタムとしては、ラウリルラクタム、 ϵ -カプロラクタム、ウデカンラクタム、 ω -エナントラクタム、2-ピロリドン等の炭素数5～20の脂肪族ラクタム等を挙げることができる。

ジアミンとしては、例えば、炭素数2～20の脂肪族ジアミン及び炭素数6～20の芳香族ジアミン等が挙げられる。炭素数2～20の脂肪族ジアミン及び炭素数6～20の芳香族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、3-メチルペンタメチレンジアミン、メタキシレンジアミン等を挙げることができる。

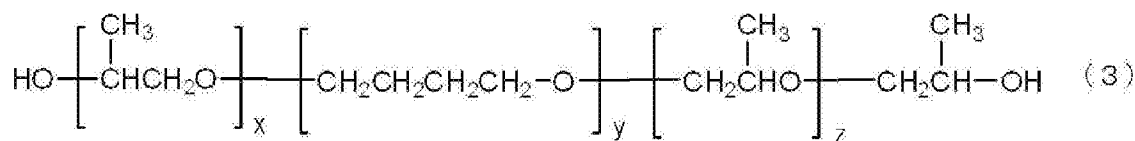
また、ジカルボン酸は、 $\text{HOOC}-(\text{R}^3)_m-\text{COOH}$ (R^3 : 炭素数3～20の炭化水素の分子鎖、 m : 0又は1)で表すことができ、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸を挙げることができる。

ハードセグメントを形成するポリアミドとしては、ラウリルラクタム、 ϵ -カプロラクタム、又はウデカンラクタムを開環重縮合したポリアミドを好ましく用いることができる。

[0119] また、ソフトセグメントを形成するポリマーとしては、例えば、ポリエステル、ポリエーテル等が挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ABA型トリブロックポリエーテル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、ポリエーテルの末端にアンモニア等を反応させることによって得られるポリエーテルジアミン等も用いることができる。

ここで、「ABA型トリブロックポリエーテル」とは、下記一般式(3)に示されるポリエーテルを意味する。

[0120] [化5]



[0121] 上記一般式(3)中、x及びzは、1～20の整数を表す。yは、4～50の整数を表す。

[0122] 一般式(3)において、x及びzは、それぞれ、1～18の整数が好ましく、1～16の整数がより好ましく、1～14の整数が更に好ましく、1～12の整数が特に好ましい。また、一般式(3)において、yは、5～45の整数が好ましく、6～40の整数がより好ましく、7～35の整数が更に好ましく、8～30の整数が特に好ましい。

[0123] ハードセグメントとソフトセグメントとの組合せとしては、上述で挙げたハードセグメントとソフトセグメントとのそれぞれの組合せを挙げることができる。これらの中でも、ハードセグメントとソフトセグメントとの組合せとしては、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ポリエチレングリコールの組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ポリプロピレングリコールの組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ポリテトラメチレンエーテルグリコールの組合せ、又はラウリルラクタムの開環重縮合体／ABA型トリブロックポリエーテルの組合せが好ましく、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ABA型トリブロックポリエーテルの組合せがより好ましい。

[0124] ハードセグメントを形成するポリマー（ポリアミド）の数平均分子量は、熔融成形性の観点から、300～15000が好ましい。また、ソフトセグメントを形成するポリマーの数平均分子量としては、強靱性及び低温柔軟性の観点から、200～6000が好ましい。さらに、ハードセグメント(x)及びソフトセグメント(y)との質量比(x:y)は、成形性の観点から、50:50～90:10が好ましく、50:50～80:20がより好ま

しい。

[0125] ポリアミド系熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントを形成するポリマー及びソフトセグメントを形成するポリマーを公知の方法によって共重合することで合成することができる。

[0126] ポリアミド系熱可塑性エラストマーの市販品としては、例えば、宇部興産（株）の「UBESTA XPA」シリーズ（例えば、XPA9063X1、XPA9055X1、XPA9048X2、XPA9048X1、XPA9040X1、XPA9040X2XPA9044等）、ダイセル・エポニック（株）の「ベスタミド」シリーズ（例えば、E40-S3、E47-S1、E47-S3、E55-S1、E55-S3、EX9200、E50-R2等）等を用いることができる。

[0127] ポリアミド系熱可塑性エラストマーは、弾性率（柔軟性）、強度等の観点からタイヤ骨格体として要求される性能を満たすため、樹脂材料として好適である。また、ポリアミド系熱可塑性エラストマーは、熱可塑性樹脂との接着性及び熱可塑性エラストマーとの接着性も良好であることが多い。

[0128] ポリスチレン系熱可塑性エラストマー

ポリスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、少なくともポリスチレンがハードセグメントを形成し、他のポリマー（例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリエチレン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレン等）が非晶性でガラス転移温度の低いソフトセグメントを形成している材料が挙げられる。ハードセグメントを形成するポリスチレンとしては、例えば、公知のラジカル重合法、イオン性重合法等で得られるものが好ましく用いられ、具体的には、アニオンリビング重合を持つポリスチレンが挙げられる。また、ソフトセグメントを形成するポリマーとしては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ（2，3-ジメチルブタジエン）等が挙げられる。

[0129] ハードセグメントとソフトセグメントとの組合せとしては、上述で挙げたハードセグメントとソフトセグメントとのそれぞれの組合せを挙げることが

できる。これらの中でも、ハードセグメントとソフトセグメントとの組合せとしては、ポリスチレン／ポリブタジエンの組合せ、又はポリスチレン／ポリイソプレンの組合せが好ましい。また、熱可塑性エラストマーの意図しない架橋反応を抑制するため、ソフトセグメントは水素添加されていることが好ましい。

[0130] ハードセグメントを形成するポリマー（ポリスチレン）の数平均分子量は、5000～500000が好ましく、10000～200000がより好ましい。

また、ソフトセグメントを形成するポリマーの数平均分子量としては、5000～1000000が好ましく、10000～800000がより好ましく、30000～500000が更に好ましい。さらに、ハードセグメント（x）及びソフトセグメント（y）との体積比（x：y）は、成形性の観点から、5：95～80：20が好ましく、10：90～70：30がより好ましい。

[0131] ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントを形成するポリマー及びソフトセグメントを形成するポリマーを公知の方法によって共重合することで合成することができる。

ポリスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレンーブタジエン系共重合体〔SBS（ポリスチレンーポリ（ブチレン）ブロッカーポリスチレン）、SEBS（ポリスチレンーポリ（エチレン／ブチレン）ブロッカーポリスチレン）〕、スチレンーイソプレン共重合体（ポリスチレンーポリイソプレンブロッカーポリスチレン）、スチレンープロピレン系共重合体〔SEP（ポリスチレンー（エチレン／プロピレン）ブロック）、SEPS（ポリスチレンーポリ（エチレン／プロピレン）ブロッカーポリスチレン）、SEEPS（ポリスチレンーポリ（エチレンーエチレン／プロピレン）ブロッカーポリスチレン）、SEB（ポリスチレン（エチレン／ブチレン）ブロック）〕等が挙げられる。

[0132] ポリスチレン系熱可塑性エラストマーの市販品としては、例えば、旭化成

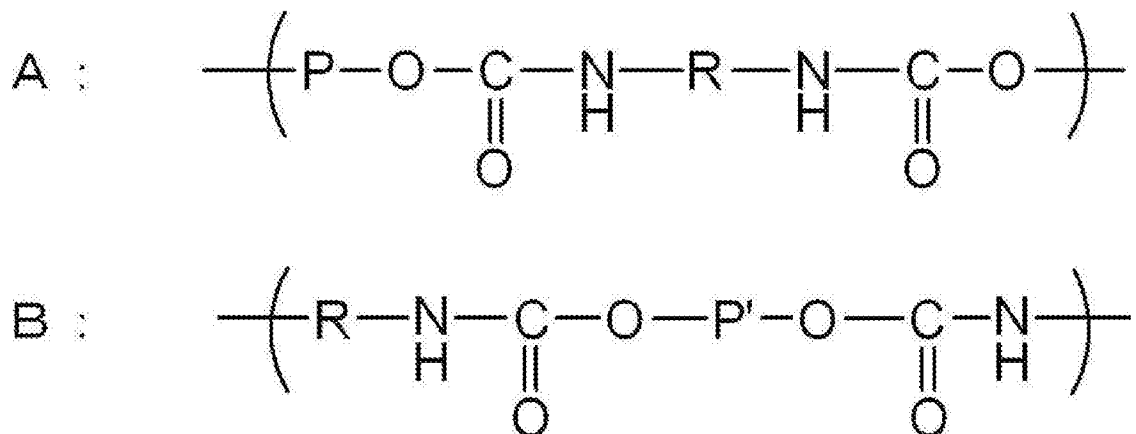
(株)製の「タフテック」シリーズ(例えば、H1031、H1041、H1043、H1051、H1052、H1053、H1062、H1082、H1141、H1221、H1272等)、(株)クラレ製の「SEBS」シリーズ(8007、8076等)、「SEPS」シリーズ(2002、2063等)等を用いることができる。

[0133] ポリウレタン系熱可塑性エラストマー

ポリウレタン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、少なくともポリウレタンが物理的な凝集によって疑似架橋を形成しているハードセグメントを形成し、他のポリマーが非晶性でガラス転移温度の低いソフトセグメントを形成している材料が挙げられる。

ポリウレタン系熱可塑性エラストマーとしては、具体的には、JIS K 6418:2007に規定されるポリウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)が挙げられる。ポリウレタン系熱可塑性エラストマーは、下記式Aで表される単位構造を含むソフトセグメントと、下記式Bで表される単位構造を含むハードセグメントとを含む共重合体として表すことができる。

[0134] [化6]



[0135] 上記式中、Pは、長鎖脂肪族ポリエーテル又は長鎖脂肪族ポリエステルを表す。Rは、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、又は芳香族炭化水素を表す。P'は、短鎖脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、又は芳香族炭化水素を表す。

[0136] 式A中、Pで表される長鎖脂肪族ポリエーテル又は長鎖脂肪族ポリエステルとしては、例えば、分子量500～5000のものを使用することができる。Pは、Pで表される長鎖脂肪族ポリエーテル及び長鎖脂肪族ポリエステルを含むジオール化合物に由来する。このようなジオール化合物としては、例えば、分子量が前記範囲内にある、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリ（ブチレンアジペート）ジオール、ポリ-ε-カプロラクトンジオール、ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）ジオール、ABA型トリブロックポリエーテル等が挙げられる。

これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0137] 式A及び式B中、Rは、Rで表される脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、又は芳香族炭化水素を含むジイソシアネート化合物を用いて導入された部分構造である。Rで表される脂肪族炭化水素を含む脂肪族ジイソシアネート化合物としては、例えば、1,2-エチレンジイソシアネート、1,3-プロピレンジイソシアネート、1,4-ブタレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

また、Rで表される脂環族炭化水素を含むジイソシアネート化合物としては、例えば、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4,4'-シクロヘキサレンジイソシアネート等が挙げられる。さらに、Rで表される芳香族炭化水素を含む芳香族ジイソシアネート化合物としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等が挙げられる。

これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0138] 式B中、P'で表される短鎖脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、又は芳香族炭化水素としては、例えば、分子量500未満のものを使用することができる。また、P'は、P'で表される短鎖脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、又は芳香族炭化水素を含むジオール化合物に由来する。P'で表される短鎖脂肪族炭化水素を含む脂肪族ジオール化合物としては、例えば、グリコー

ル及びポリアルキレングリコールが挙げられ、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等が挙げられる。

また、P' で表される脂環族炭化水素を含む脂環族ジオール化合物としては、例えば、シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 3-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等が挙げられる。

さらに、P' で表される芳香族炭化水素を含む芳香族ジオール化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、クロロヒドロキノン、ブromoヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビスフェノールA、1, 1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、1, 4-ジヒドロキシナフタリン、2, 6-ジヒドロキシナフタリン等が挙げられる。

これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0139] ハードセグメントを形成するポリマー（ポリウレタン）の数平均分子量は、溶融成形性の観点から、300～1500が好ましい。また、ソフトセグメントを形成するポリマーの数平均分子量としては、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーの柔軟性及び熱安定性の観点から、500～20000が好ましく、500～5000が更に好ましく、500～3000が特に好ましい。また、ハードセグメント（x）及びソフトセグメント（y）との質量比（x : y）は、成形性の観点から、15 : 85～90 : 10が好ましく、30 : 70～90 : 10が更に好ましい。

[0140] ポリウレタン系熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントを形成するポリマー及びソフトセグメントを形成するポリマーを公知の方法によって共重合することで合成することができる。ポリウレタン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、特開平5-331256号公報に記載の熱可塑性ポリウレタンを用いることができる。

ポリウレタン系熱可塑性エラストマーとしては、具体的には、芳香族ジオールと芳香族ジイソシアネートとからなるハードセグメントと、ポリ炭酸エステルからなるソフトセグメントとの組合せが好ましく、より具体的には、トリレンジイソシアネート（TDI）／ポリエステル系ポリオール共重合体、TDI／ポリエーテル系ポリオール共重合体、TDI／カプロラクトン系ポリオール共重合体、TDI／ポリカーボネート系ポリオール共重合体、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）／ポリエステル系ポリオール共重合体、MDI／ポリエーテル系ポリオール共重合体、MDI／カプロラクトン系ポリオール共重合体、MDI／ポリカーボネート系ポリオール共重合体、及びMDI＋ヒドロキノン／ポリヘキサメチレンカーボネート共重合体から選ばれる少なくとも1種が好ましく、TDI／ポリエステル系ポリオール共重合体、TDI／ポリエーテル系ポリオール共重合体、MDI／ポリエステル系ポリオール共重合体、MDI／ポリエーテル系ポリオール共重合体、及びMDI＋ヒドロキノン／ポリヘキサメチレンカーボネート共重合体から選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。

[0141] また、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーの市販品としては、例えば、BASF社製の「エラストラン」シリーズ（例えば、ET680、ET880、ET690、ET890等）、（株）クラレ社製「クラミロンU」シリーズ（例えば、2000番台、3000番台、8000番台、9000番台等）、日本ミラクトラン（株）製の「ミラクトラン」シリーズ（例えば、XN-2001、XN-2004、P390RSUP、P480RSUI、P26MRNAT、E490、E590、P890等）等を用いることができる。

[0142] ーオレフィン系熱可塑性エラストマーー

オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、少なくともポリオレフィンが結晶性で融点の高いハードセグメントを形成し、他のポリマー（例えば、ポリオレフィン、他のポリオレフィン、ポリビニル化合物等）が非晶性でガラス転移温度の低いソフトセグメントを形成している材料が挙げられる。ハードセグメントを形成するポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、ポリブテン等が挙げられる。

オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、オレフィン- α -オレフィンランダム共重合体、オレフィンブロック共重合体等が挙げられ、具体的には、プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-4-メチル-ペンテン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、1-ブテン-1-ヘキセン共重合体、1-ブテン-4-メチル-ペンテン、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-ブチルアクリレート共重合体、プロピレン-メタクリル酸共重合体、プロピレン-メタクリル酸メチル共重合体、プロピレン-メタクリル酸エチル共重合体、プロピレン-メタクリル酸ブチル共重合体、プロピレン-メチルアクリレート共重合体、プロピレン-エチルアクリレート共重合体、プロピレン-ブチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

[0143] これらの中でも、オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレ

ン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-4-メチル-ペンテン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-ブチルアクリレート共重合体、プロピレン-メタクリル酸共重合体、プロピレン-メタクリル酸メチル共重合体、プロピレン-メタクリル酸エチル共重合体、プロピレン-メタクリル酸ブチル共重合体、プロピレン-メチルアクリレート共重合体、プロピレン-エチルアクリレート共重合体、プロピレン-ブチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、及びプロピレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも1種が好ましく、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、及びエチレン-ブチルアクリレート共重合体から選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。

また、エチレンとプロピレンといったように2種以上のオレフィン樹脂を組み合わせ用いてもよい。また、オレフィン系熱可塑性エラストマー中のオレフィン樹脂含有率は、50質量%以上100質量%以下が好ましい。

[0144] オレフィン系熱可塑性エラストマーの数平均分子量は、5000～10000000であることが好ましい。オレフィン系熱可塑性エラストマーの数平均分子量が5000～10000000であると、熱可塑性樹脂材料の機械的物性が十分であり、加工性にも優れる。同様の観点から、オレフィン系熱可塑性エラストマーの数平均分子量は、7000～10000000であることが更に好ましく、10000～10000000が特に好ましい。これにより、熱可塑性樹脂材料の機械的物性及び加工性を更に向上させることができる。また、ソフトセグメントを形成するポリマーの数平均分子量としては、強靱性及び低温柔軟性の観点から、200～6000が好ましい。更に、

ハードセグメント（ x ）及びソフトセグメント（ y ）との質量比（ $x : y$ ）は、成形性の観点から、 $50 : 50 \sim 95 : 15$ が好ましく、 $50 : 50 \sim 90 : 10$ が更に好ましい。

オレフィン系熱可塑性エラストマーは、公知の方法によって共重合することで合成することができる。

[0145] また、オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、熱可塑性エラストマーを酸変性してなるものを用いてもよい。

「オレフィン系熱可塑性エラストマーを酸変性してなるもの」とは、オレフィン系熱可塑性エラストマーに、カルボン酸基、硫酸基、燐酸基等の酸性基を有する不飽和化合物を結合させることをいう。

オレフィン系熱可塑性エラストマーに、カルボン酸基、硫酸基、燐酸基等の酸性基を有する不飽和化合物を結合させることとしては、例えば、オレフィン系熱可塑性エラストマーに、酸性基を有する不飽和化合物として、不飽和カルボン酸（一般的には、無水マレイン酸）の不飽和結合部位を結合（例えば、グラフト重合）させることが挙げられる。

酸性基を有する不飽和化合物としては、オレフィン系熱可塑性エラストマーの劣化抑制の観点からは、弱酸基であるカルボン酸基を有する不飽和化合物が好ましい。カルボン酸基を有する不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等が挙げられる。

[0146] オレフィン系熱可塑性エラストマーの市販品としては、例えば、三井化学（株）製の「タフマー」シリーズ（例えば、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、P-0680等）、三井・デュポンポリケミカル（株）製の「ニュクレル」シリーズ（例えば、AN421

4C、AN4225C、AN42115C、N0903HC、N0908C、AN42012C、N410、N1050H、N1108C、N1110H、N1207C、N1214、AN4221C、N1525、N1560、N0200H、AN4228C、AN4213C、N035C)等、「エルバロイAC」シリーズ(例えば、1125AC、1209AC、1218AC、1609AC、1820AC、1913AC、2112AC、2116AC、2615AC、2715AC、3117AC、3427AC、3717AC等)、住友化学(株)の「アクリフト」シリーズ、「エバテート」シリーズ等、東ソー(株)製の「ウルトラセン」シリーズ等、プライムポリマー製の「プライムTPO」シリーズ(例えば、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、M142E等)等も用いることができる。

[0147] ポリエステル系熱可塑性エラストマー

ポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、少なくともポリエステルが結晶性で融点の高いハードセグメントを形成し、他のポリマー(例えば、ポリエステル又はポリエーテル等)が非晶性でガラス転移温度の低いソフトセグメントを形成している材料が挙げられる。

[0148] ハードセグメントを形成するポリエステルとしては、芳香族ポリエステルを用いることができる。芳香族ポリエステルは、例えば、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールとから形成することができる。芳香族ポリエステルは、好ましくは、テレフタル酸及びジメチルテレフタレート of の少なくとも1種と、1,4-ブタンジオールと、から誘導されるポリブチレンテレフタレートである。また、芳香族ポリエステルは、例えば、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、若しくはこれらの

エステル形成性誘導体等のジカルボン酸成分と、分子量300以下のジオール（例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール等の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロール等の脂環式ジオール；キシリレングリコール、ビス（p-ヒドロキシ）ジフェニル、ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル]プロパン、ビス[4-（2-ヒドロキシ）フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル]シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-p-クオターフェニル等の芳香族ジオール；等）と、から誘導されるポリエステル、又はこれらのジカルボン酸成分及びジオール成分を2種以上併用した共重合ポリエステルであってもよい。また、3官能以上の多官能カルボン酸成分、多官能オキシ酸成分、多官能ヒドロキシ成分等を5モル%以下の範囲で共重合することも可能である。

ハードセグメントを形成するポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等が挙げられ、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。

[0149] また、ソフトセグメントを形成するポリマーとしては、例えば、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエーテル等が挙げられる。

脂肪族ポリエーテルとしては、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランとの共重合体等が挙げられる。

脂肪族ポリエステルとしては、ポリ（ε-カプロラクトン）、ポリエナン

トラクトン、ポリカプリロラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート等が挙げられる。

これらの脂肪族ポリエーテル及び脂肪族ポリエステルの中でも、得られるポリエステルブロック共重合体の弾性特性の観点から、ソフトセグメントを形成するポリマーとしては、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールのエチレンオキシド付加物、ポリ（ ϵ -カプロラクトン）、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート等が好ましい。

[0150] また、ソフトセグメントを形成するポリマーの数平均分子量は、強靱性及び低温柔軟性の観点から、300～6000が好ましい。さらに、ハードセグメント（x）とソフトセグメント（y）との質量比（x：y）は、成形性の観点から、99：1～20：80が好ましく、98：2～30：70が更に好ましい。

[0151] 上述のハードセグメントとソフトセグメントとの組合せとしては、例えば、上述で挙げたハードセグメントとソフトセグメントとのそれぞれの組合せを挙げることができる。これらの中でも、上述のハードセグメントとソフトセグメントとの組合せとしては、ハードセグメントがポリブチレンテレフタレートであり、ソフトセグメントが脂肪族ポリエーテルである組み合わせが好ましく、ハードセグメントがポリブチレンテレフタレートであり、ソフトセグメントがポリ（エチレンオキシド）グリコールである組み合わせが更に好ましい。

[0152] ポリエステル系熱可塑性エラストマーの市販品としては、例えば、東レ・デュポン（株）製の「ハイトレル」シリーズ（例えば、3046、5557、6347、4047、4767等）、東洋紡（株）製の「ペルプレン」シリーズ（例えば、P30B、P40B、P40H、P55B、P70B、P150B、P280B、P450B、P150M、S1001、S2001、S5001、S6001、S9001等）等を用いることができる。

[0153] ポリエステル系熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントを形成するポ

リマー及びソフトセグメントを形成するポリマーを公知の方法によって共重合することで合成することができる。

[0154] ー他の成分ー

弾性材料（例えばゴム材料又は樹脂材料）は、所望に応じて、ゴム又は樹脂以外の他の成分を含んでもよい。他の成分としては、例えば、樹脂、ゴム、各種充填剤（例えば、シリカ、炭酸カルシウム、クレイ）、老化防止剤、オイル、可塑剤、着色剤、耐候剤、補強材等が挙げられる。

[0155] ー弾性材料の物性ー

弾性材料として樹脂材料を用いる場合（つまり樹脂タイヤ用のタイヤ骨格体の場合）、樹脂材料に含まれる樹脂の融点は、例えば100℃～350℃程度が挙げられ、タイヤの耐久性及び生産性の観点から、100℃～250℃程度が好ましく、120℃～250℃が更に好ましい。

[0156] 弾性材料（又は弾性材料を含むタイヤ骨格体）自体のJIS K7113：1995に規定される引張弾性率は、50MPa～1000MPaが好ましく、50MPa～800MPaが更に好ましく、50MPa～700MPaが特に好ましい。弾性材料の引張弾性率が、50MPa～1000MPaであると、タイヤ骨格の形状を保持しつつ、リム組みを効率的に行なうことができる。

[0157] 弾性材料（又は弾性材料を含むタイヤ骨格体）自体のJIS K7113（1995）に規定される引張強さは、通常、15MPa～70MPa程度であり、17MPa～60MPaが好ましく、20MPa～55MPaが更に好ましい。

[0158] 弾性材料（又は弾性材料を含むタイヤ骨格体）自体のJIS K7113（1995）に規定される引張降伏強さは、5MPa以上が好ましく、5MPa～20MPaが更に好ましく、5MPa～17MPaが特に好ましい。弾性材料の引張降伏強さが、5MPa以上であると、走行時等にタイヤにかかる荷重に対する変形に耐えることができる。

[0159] 弾性材料（又は弾性材料を含むタイヤ骨格体）自体のJIS K7113

(1995)に規定される引張降伏伸びは、10%以上が好ましく、10%～70%が更に好ましく、15%～60%が特に好ましい。弾性材料の引張降伏伸びが、10%以上であると、弾性領域が大きく、リム組み性を良好にすることができる。

[0160] 弾性材料（又は弾性材料を含むタイヤ骨格体）自体のJIS K7113 (1995)に規定される引張破断伸びは、50%以上が好ましく、100%以上が更に好ましく、150%以上が特に好ましく、200%以上が最も好ましい。弾性材料の引張破断伸びが、50%以上であると、リム組み性が良好であり、衝突に対して破壊し難くすることができる。

[0161] 弾性材料（又は弾性材料を含むタイヤ骨格体）自体のISO 75-2又はASTM D648に規定される荷重たわみ温度（0.45MPa荷重時）は、50℃以上が好ましく、50℃～150℃が更に好ましく、50℃～130℃が特に好ましい。弾性材料の荷重たわみ温度が、50℃以上であると、タイヤの製造において加硫を行う場合であってもタイヤ骨格体の変形を抑制することができる。

[0162] なお、弾性材料としてゴム材料を用いる場合、ゴム材料としては、通常のゴムタイヤで使用されている材料が使用でき、特に限定されるものではない。

[0163] <タイヤの構造>

以下、図面に従って、本開示の実施形態に係るタイヤについて説明する。

[0164] なお、以下に示す各図（図1A、図1B、図2、及び図3）は、模式的に示した図であり、各部の大きさ及び形状は、理解を容易にするために、適宜誇張して示している。また、以下の実施形態では樹脂金属複合部材をベルト部に適用しているが、ベルト部に加えてビード部等のその他の部位に樹脂金属複合部材を適用してもよい。

[0165] （第一の実施形態）

まず、図1A及び図1Bを参照しながら、本開示の第一の実施形態に係るタイヤ10について説明する。

図 1 A は、第一の実施形態に係るタイヤの一部の断面を示す斜視図である。図 1 B は、リムに装着したビード部の断面図である。図 1 A に示すように、第一の実施形態に係るタイヤ 10 は、従来の一般的なゴム製の空気入りタイヤと略同様の断面形状を呈している。

[0166] タイヤ 10 は、リム 20 のビードシート 21 とリムフランジ 22 とに接触する 1 対のビード部 12 と、ビード部 12 からタイヤ径方向外側に延びるサイド部 14 と、一方のサイド部 14 のタイヤ径方向外側端と他方のサイド部 14 のタイヤ径方向外側端とを連結するクラウン部（外周部） 16 と、からなるタイヤ骨格体 17 を備えている。タイヤ骨格体 17 は、樹脂材料（例えば、ポリアミド系熱可塑性エラストマー）を用いて形成されている。ただし、ゴム材料を用いて形成することもできる。

[0167] タイヤ骨格体 17 は、一つのビード部 12 と一つのサイド部 14 と半幅のクラウン部 16 とを一体として射出成形された同一形状の円環状のタイヤ骨格体半体（タイヤ骨格片） 17 A を互いに向かい合わせ、タイヤ赤道面部分で接合することにより形成されている。

[0168] ビード部 12 には、従来の一般的な空気入りタイヤと同様に、スチールコードからなる円環状のビードコア 18 が埋設されている。また、ビード部 12 のリム 20 と接触する部分、及び少なくともリム 20 のリムフランジ 22 と接触する部分には、タイヤ骨格体 17 を構成する樹脂材料よりもシール性に優れた材料であるゴムからなる円環状のシール層 24 が形成されている。

[0169] クラウン部 16 には、補強コードである樹脂金属複合部材 26 が、タイヤ骨格体 17 の軸方向に沿った断面視で、少なくとも一部がクラウン部 16 に埋設された状態で、タイヤ骨格体 17 の周方向に螺旋状に巻回されている。また、樹脂金属複合部材 26 のタイヤ径方向外周側には、タイヤ骨格体 17 を構成する樹脂材料よりも耐摩耗性に優れた材料であるゴムからなるトレッド 30 が配置されている。なお、樹脂金属複合部材 26 の詳細については、後述する。

[0170] 第一の実施形態に係るタイヤ 10 では、タイヤ骨格体 17 が樹脂材料で形

成されているが、ゴム材料を用いて形成することもできる。タイヤ骨格体半体 17 A は左右対称形状、即ち、一方のタイヤ骨格体半体 17 A と他方のタイヤ骨格体 A とが同一形状であるので、タイヤ骨格体半体 17 A を成形する金型が 1 種類で済むというメリットがある。

[0171] なお、第一の実施形態に係るタイヤ 10 では、タイヤ骨格体 17 は、単一の樹脂材料で形成されているが、このような態様に限定されず、従来の一般的なゴム製の空気入りタイヤと同様に、タイヤ骨格体 17 の各部位（例えば、サイド部 14、クラウン部 16、ビード部 12 等）毎に異なる特徴を有する樹脂材料を用いてもよい。なお、タイヤ骨格体 17 を単一のゴム材料で形成することも、またタイヤ骨格体 17 の各部位（例えば、サイド部 14、クラウン部 16、ビード部 12 等）毎に異なる特徴を有するゴム材料を用いて形成することもできる。また、タイヤ骨格体 17 の各部位（例えば、サイド部 14、クラウン部 16、ビード部 12 等）に、補強材（高分子材料の繊維、金属製の繊維、コード、不織布、及び織布等）を埋設配置し、該補強材でタイヤ骨格体 17 を補強してもよい。

[0172] 第一の実施形態に係るタイヤ 10 では、タイヤ骨格体半体 17 A が射出成形により成形されているが、これに限定されず、例えば、真空成形、圧空成形、メルトキャスティング等により成形されていてもよい。また、第一の実施形態に係るタイヤ 10 では、タイヤ骨格体 17 は、2 つの部材（タイヤ骨格体半体 17 A）を接合して形成されているが、これに限定されず、低融点金属を用いた溶融中子方式、割り中子方式、又はブロー成形によってタイヤ骨格体を 1 つの部材としてもよく、3 つ以上の部材を接合して形成されていてもよい。

[0173] タイヤ 10 のビード部 12 には、スチールコード等の金属製のコードからなる円環状のビードコア 18 が埋設されている。なお、ビードコア 18 を含む部材として、前述の樹脂金属複合部材を用いることができる。

また、ビードコア 18 は、スチールコード以外に、有機繊維コード、樹脂被覆した有機繊維コード、又は硬質樹脂で形成されていてもよい。なお、ビ

ードコア 18 は、ビード部 12 の剛性が確保され、リム 20 との嵌合に問題がないのであれば、省略してもよい。

ビード部 12 のリム 20 と接触する部分、及び少なくともリム 20 のリムフランジ 22 と接触する部分には、ゴムからなる円環状のシール層 24 が形成されている。シール層 24 は、タイヤ骨格体 17（ビード部 12）とビードシート 21 とが接触する部分にも形成されていてもよい。シール層 24 の形成材料としてゴムを用いる場合には、従来の一般的なゴム製の空気入りタイヤのビード部外面に用いられているゴムと同種のゴムを用いることが好ましい。なお、タイヤ骨格体 17 を樹脂材料で形成する場合、ゴムのシール層 24 は、タイヤ骨格体 17 を形成する樹脂材料のみでリム 20 との間のシール性が確保できるのであれば、省略してもよい。

[0174] シール層 24 は、タイヤ骨格体 17 を形成する樹脂材料よりもシール性に優れる他の熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーを用いて形成されてもよい。このような他の熱可塑性樹脂としては、ポリウレタン系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の樹脂のほか、これら樹脂とゴム又はエラストマーとのブレンド物等が挙げられる。また、熱可塑性エラストマーを用いることもできる。熱可塑性エラストマーとしては、例えば、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、これらエラストマー同士の組み合わせ、これらのエラストマーとゴムとのブレンド物等が挙げられる。

[0175] 次に、図 2 を参照しながら、樹脂金属複合部材 26 で形成される補強ベルト部材について説明する。なお、この樹脂金属複合部材 26 に、前述の樹脂金属複合部材を用いることができる。

図 2 は、第一の実施形態に係るタイヤ 10 のタイヤ回転軸に沿った断面図であり、樹脂金属複合部材 26 がタイヤ骨格体 17 のクラウン部に埋設された状態を示す。

図 2 に示すように、樹脂金属複合部材 26 は、タイヤ骨格体 17 の軸方向

に沿った断面視で、その少なくとも一部がクラウン部 16 に埋設された状態で螺旋状に巻回されている。そして、樹脂金属複合部材 26 のクラウン部 16 に埋設された部分は、クラウン部 16 (タイヤ骨格体 17) を構成する弾性材料 (例えばゴム材料又は樹脂材料) と密着した状態となっている。図 2 における L は、クラウン部 16 (タイヤ骨格体 17) に対する樹脂金属複合部材 26 のタイヤ回転軸方向への埋設深さを示す。ある実施態様では、樹脂金属複合部材 26 のクラウン部 16 に対する埋設深さ L は、樹脂金属複合部材 26 の直径 D の $1/2$ である。

[0176] 樹脂金属複合部材 26 は、金属部材 27 (例えば、スチール繊維を撚ったスチールコード) を芯として、金属部材 27 の外周が、接着層 25 を介して、被覆樹脂層 28 で被覆された構造を有している。

樹脂金属複合部材 26 のタイヤ径方向外周側には、ゴム製のトレッド 30 が配置されている。また、トレッド 30 には、従来のゴム製の空気入りタイヤと同様に、路面との接地面に複数の溝からなるトレッドパターンが形成されている。

[0177] ある実施態様では、タイヤ 10 では、熱可塑性エラストマーを含む被覆樹脂層 28 で被覆した樹脂金属複合部材 26 が、同種の熱可塑性エラストマーを含む樹脂材料で形成されているタイヤ骨格体 17 に密着した状態で埋設されている。そのため、金属部材 27 を被覆する被覆樹脂層 28 とタイヤ骨格体 17 との接触面積が大きくなり、樹脂金属複合部材 26 とタイヤ骨格体 17 との接着耐久性が向上し、その結果、タイヤの耐久性が優れたものとなる。

[0178] 樹脂金属複合部材 26 のクラウン部 16 に対する埋設深さ L は、樹脂金属複合部材 26 の直径 D の $1/5$ 以上であれば好ましく、 $1/2$ を超えることがより好ましい。そして、樹脂金属複合部材 26 の全体がクラウン部 16 に埋設されることが更に好ましい。樹脂金属複合部材 26 の埋設深さ L が、樹脂金属複合部材 26 の直径 D の $1/2$ を超えると、樹脂金属複合部材 26 の寸法上、埋設部から飛び出し難くなる。そして、樹脂金属複合部材 26 の全

体がクラウン部 16 に埋設されると、表面（外周面）がフラットになり、樹脂金属複合部材 26 が埋設されたクラウン部 16 上に部材が載置された場合であっても、樹脂金属複合部材 26 の周辺部に空気が入るのを抑制することができる。

[0179] 第一の実施形態に係るタイヤ 10 では、トレッド 30 がゴムで形成されているが、ゴムの代わりに、耐摩耗性に優れる熱可塑性樹脂材料で形成したトレッドを用いてもよい。

[0180] ・樹脂金属複合部材 26

ここで、前述の樹脂金属複合部材を、樹脂金属複合部材 26 として用いる態様について説明する。

例えば、一本又は複数本のコード状の樹脂金属複合部材がタイヤ骨格体の外周部に、タイヤの周方向に沿って配置されて形成されたベルト層、複数のコード状の樹脂金属複合部材がタイヤの周方向に対して角度を有し、互いに交錯するように配置された交錯ベルト層等として用いることができる。

[0181] 樹脂金属複合部材は、樹脂金属複合部材において、隣り合う金属部材間の平均距離が $400\ \mu\text{m} \sim 3200\ \mu\text{m}$ であるように配置されることが好ましく、 $600\ \mu\text{m} \sim 2200\ \mu\text{m}$ であるように配置されることがより好ましく、 $800\ \mu\text{m} \sim 1500\ \mu\text{m}$ であるように配置されることが更に好ましい。隣り合う樹脂金属複合部材の金属部材間の平均距離が $400\ \mu\text{m}$ 以上であると、タイヤの重量増加が抑制されて走行時の燃費性に優れる傾向にある。隣接する樹脂金属複合部材の金属部材間の平均距離が $3200\ \mu\text{m}$ 以下であると、十分なタイヤ補強効果が得られる傾向にある。

[0182] 本明細書において「隣り合う樹脂金属複合部材」とは、ある樹脂金属複合部材と、当該樹脂金属複合部材に最も近い位置にある他の樹脂金属複合部材とのことをいい、互いに異なる樹脂金属複合部材が隣り合っている場合と、同じ樹脂金属複合部材の異なる部位が隣り合っている場合（例えば、一本の樹脂金属複合部材をタイヤ骨格体の外周に複数回巻きつけた場合）の双方が含まれる。

[0183] 本明細書において「金属部材間の平均距離」は、以下の式により求められる値とする。

$$\text{式：金属部材間の平均距離} = \{ \text{ベルト部の幅} - (\text{金属部材の太さ} \times n) \} / (n - 1)$$

上記「ベルト部」とは、タイヤ骨格体の外周部に樹脂金属複合部材が配置されている部分を意味する。

上記式において「 n 」は、樹脂金属複合部材が配置されたタイヤ骨格体をタイヤの径方向に垂直な方向に切断して得られる断面において観察される樹脂金属複合部材の数である。

上記式において「ベルト部の幅」は、上記断面において観察される樹脂金属複合部材のうち、ベルト部の両端部（タイヤ骨格体のセンターラインから左右方向にそれぞれ最も離れた位置）にある樹脂金属複合部材の間の長さであって、タイヤ骨格体の外周面に沿った長さを意味する。

上記式において「金属部材の太さ」は、任意に選択した5箇所における太さの測定値の数平均値とする。太さの測定値は、金属部材が1本の金属コードからなる場合は、金属部材の断面の最大径（金属部材の断面の輪郭線上で任意に選択される2点間の距離が最大となるときの当該2点間の距離）とする。金属部材が複数の金属コードからなる場合は、金属部材の断面に観察される複数の金属コードの断面が全て含まれる円のうち最も小さい円の直径とする。

なお、太さの異なる金属部材がベルト部に含まれている場合は、最も太い金属部材の太さを「金属部材の太さ」とする。

[0184] ついで、第一の実施形態に係るタイヤの製造方法について説明する。

[タイヤ骨格体成形工程]

まず、薄い金属の支持リングに支持されたタイヤ骨格体半体同士を互に向かい合わせる。次に、タイヤ骨格体半体の突き当て部分の外周面と接するように、接合金型を設置する。ここで、上記接合金型は、タイヤ骨格体半体の接合部（突き当て部分）周辺を所定の圧力で押圧するように構成されてい

る（図示せず）。次に、タイヤ骨格体半体の接合部周辺を、タイヤ骨格体を形成する熱可塑性樹脂材料（本実施形態では、ポリアミド系熱可塑性エラストマー）の融点（又は軟化点）以上で押圧する。タイヤ骨格体半体の接合部が接合金型によって加熱・加圧されると、上記接合部が熔融し、タイヤ骨格体半体同士が融着し、これら部材が一体となってタイヤ骨格体 17 が形成される。

[0185] [樹脂コード部材成形工程]

次に、樹脂コード部材を前述の樹脂金属複合部材で形成する、樹脂コード部材成形工程について説明する。

まず、例えば、リールから金属部材 27 を巻出し、その表面を洗浄する。次に、金属部材 27 の外周を、押出機から押し出した接着剤（例えば、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマー、特定樹脂、及びエポキシ基を有するスチレン系エラストマーを含む接着剤）で被覆して、接着層 25 となる層を形成する。さらにその上を、押出機から押し出した樹脂（例えば熱可塑性エラストマー）で被覆することで、金属部材 27 の外周が接着層 25 を介して被覆樹脂層 28 で被覆された樹脂金属複合部材 26 を形成する。そして、得られた樹脂金属複合部材 26 をリール 58 に巻き取る。

[0186] [樹脂コード部材巻回工程]

次に、図 3 を参照しながら、樹脂コード部材巻回工程について説明する。図 3 は、樹脂コード部材加熱装置及びローラ類を用いてタイヤ骨格体のクラウン部に樹脂コード部材を設置する動作を説明するための説明図である。図 3 において、樹脂コード部材供給装置 56 は、樹脂金属複合部材 26 を巻き付けたリール 58 と、リール 58 のコード搬送方向下流側に配置された、樹脂コード部材加熱装置 59 と、樹脂金属複合部材 26 の搬送方向下流側に配置された第 1 のローラ 60 と、第 1 のローラ 60 をタイヤ外周面に対して接離する方向に移動する第 1 のシリンダ装置 62 と、第 1 のローラ 60 の樹脂金属複合部材 26 の搬送方向下流側に配置される第 2 のローラ 64 と、第 2 のローラ 64 をタイヤ外周面に対して接離する方向に移動する第 2 のシリン

装置 66 と、を備えている。第 2 のローラ 64 は、金属製の冷却用ローラとして利用することができる。また、第 1 のローラ 60 又は第 2 のローラ 64 の表面は、溶融又は軟化した樹脂材料の付着を抑制するために、フッ素樹脂（本実施形態では、テフロン（登録商標））でコーティングされている。以上により、加熱された樹脂コード部材は、タイヤ骨格体のケース樹脂に強固に一体化される。

[0187] 樹脂コード部材加熱装置 59 は、熱風を生じさせるヒーター 70 及びファン 72 を備えている。また、樹脂コード部材加熱装置 59 は、内部に熱風が供給される、内部空間を樹脂金属複合部材 26 が通過する加熱ボックス 74 と、加熱された樹脂金属複合部材 26 を排出する排出口 76 とを備えている。

[0188] 本工程では、まず、樹脂コード部材加熱装置 59 のヒーター 70 の温度を上昇させ、ヒーター 70 で加熱された周囲の空気をファン 72 の回転によって生じる風によって加熱ボックス 74 へ送る。次に、リール 58 から巻き出した樹脂金属複合部材 26 を、熱風で内部空間が加熱された加熱ボックス 74 内へ送り、加熱（例えば、樹脂金属複合部材 26 の温度を 100℃～250℃程度に加熱）する。加熱された樹脂金属複合部材 26 は、排出口 76 を通り、図 3 の矢印 R 方向に回転するタイヤ骨格体 17 のクラウン部 16 の外周面に、一定のテンションをもって螺旋状に巻きつけられる。ここで、加熱された樹脂金属複合部材 26 の被覆樹脂層がクラウン部 16 の外周面に接触すると、接触部分の樹脂材料が溶融又は軟化し、タイヤ骨格体の樹脂と溶融接合してクラウン部 16 の外周面に一体化される。このとき、樹脂コード部材は隣接する樹脂コード部材とも溶融接合される為、隙間のない状態で巻回される。これにより、樹脂金属複合部材 26 を埋設した部分へのエア入りが抑制される。

[0189] 樹脂金属複合部材 26 の埋設深さ L は、樹脂金属複合部材 26 の加熱温度、樹脂金属複合部材 26 に作用させるテンション、及び第 1 のローラ 60 による押圧力等によって調整することができる。ある実施態様では、樹脂金属

複合部材 26 の埋設深さ L が、樹脂金属複合部材 26 の直径 D の $1/5$ 以上となるように設定される。

[0190] 次に、樹脂金属複合部材 26 が埋設されたタイヤ骨格体 17 の外周面に帯状のトレッド 30 を巻き付け、これを加硫缶又はモールドに収容して加熱（加硫）する。トレッド 30 は、未加硫ゴムであっても、加硫ゴムであってもよい。

[0191] そして、タイヤ骨格体 17 のビード部 12 に、加硫済みのゴムからなるシール層 24 を、接着剤等を用いて接着すれば、タイヤ 10 の完成となる。

[0192] 第一の実施形態に係るタイヤの製造方法では、接合金型を用いてタイヤ骨格体半体 17A の接合部を加熱したが、本開示はこれに限定されず、例えば、別に設けた高周波加熱機等によって上記接合部を加熱したり、予め熱風、赤外線照射等によって軟化又は溶融させ、接合金型によって加圧したりして、タイヤ骨格体半体 17A を接合させてもよい。

[0193] 第一の実施形態に係るタイヤの製造方法では、樹脂コード部材供給装置 56 は、第 1 のローラ 60 及び第 2 のローラ 64 の 2 つのローラを有しているが、本開示はこれに限定されず、何れか一方のローラのみ（即ち、ローラ 1 個）を有していてもよい。

[0194] 第一の実施形態に係るタイヤの製造方法では、樹脂金属複合部材 26 を加熱し、加熱した樹脂金属複合部材 26 が接触する部分のタイヤ骨格体 17 の表面を溶融又は軟化させる態様としたが、本開示はこの態様に限定されず、樹脂金属複合部材 26 を加熱せずに熱風生成装置を用い、樹脂金属複合部材 26 が埋設されるクラウン部 16 の外周面を加熱した後、樹脂金属複合部材 26 をクラウン部 16 に埋設するようにしてもよい。

また、第一の実施形態に係るタイヤの製造方法では、樹脂コード部材加熱装置 59 の熱源をヒーター及びファンとする態様としたが、本開示はこの態様に限定されず、樹脂金属複合部材 26 を輻射熱（例えば、赤外線等）で直接加熱する態様としてもよい。

[0195] さらに、第一の実施形態に係るタイヤの製造方法では、樹脂金属複合部材

26を埋設した熱可塑性の樹脂材料が溶融又は軟化した部分を、金属製の第2のローラ64で強制的に冷却する態様としたが、本開示はこの態様に限定されず、熱可塑性の樹脂材料が溶融又は軟化した部分に冷風を直接吹きかけて、熱可塑性の樹脂材料の溶融又は軟化した部分を強制的に冷却固化する態様としてもよい。

樹脂金属複合部材26は、螺旋巻きすることが製造上は容易であるが、幅方向で樹脂金属複合部材26を不連続に配置する方法等も考えられる。

[0196] 第一の実施形態に係るタイヤの製造方法では、樹脂金属複合部材26が埋設されたタイヤ骨格体17の外周面に帯状のトレッド30を巻き付け、その後に加熱（加硫）する態様としたが、本開示はこの態様に限定されず、加硫済みの帯状のトレッドをタイヤ骨格体17の外周面に接着剤等により接着する態様としてもよい。加硫済みの帯状のトレッドとしては、例えば、更生タイヤに用いられるプレキュアトレッドが挙げられる。

[0197] 第一の実施形態に係るタイヤ10は、ビード部12をリム20に装着することでタイヤ10とリム20との間で空気室を形成する、いわゆるチューブレスタイヤであるが、本開示はこの態様に限定されず、完全なチューブ形状であってもよい。

[0198] 以上、実施形態を挙げて本開示を説明したが、これらの実施形態は一例であり、本開示は、その要旨を逸脱しない範囲内において、種々変更を加えて実施することができる。また、本開示の権利範囲がこれらの実施形態に限定されないことは言うまでもない。

[0199] なお、本開示の一実施形態に係るタイヤは、以下に示す態様のタイヤが含まれる。

<1> 金属部材と接着層と被覆樹脂層とをこの順に有するタイヤ用樹脂金属複合部材であって、前記接着層が、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有する連続相と、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の少なくとも一方とエポキシ基を有するスチレン系エラストマーとを含有する不連続相と、を有する、タイヤ用樹脂金属複合部材。

<2> 前記極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーは、前記極性官能基として、エポキシ基、カルボキシ基及びその無水物基、並びにアミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の基を有する<1>に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。

<3> 前記接着層全体に対する前記連続相の割合が60質量%以上93質量%以下である<1>又は<2>に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。

<4> 前記エポキシ基を有するスチレン系エラストマーは、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーエチレンーブチレン共重合体、スチレンーエチレンープロピレン共重合体、スチレンーイソブチレン共重合体、及びスチレンーエチレンーイソプレン共重合体から選択される少なくとも一種を含む<1>~<3>のいずれか1に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。

<5> 前記接着層全体に対するエポキシ当量は、8000g/eq以上42000g/eq以下である<1>~<4>のいずれか1に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。

<6> 前記接着層の破断伸びは、30%以上である<1>~<5>のいずれか1に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。

<7> 弾性材料を含む環状のタイヤ骨格体と、<1>~<6>のいずれか1に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材と、を有するタイヤ。

<8> 前記タイヤ用樹脂金属複合部材が、前記タイヤ骨格体の外周部に周方向に巻回される補強ベルト部材を構成する<7>に記載のタイヤ。

<9> 前記タイヤ用樹脂金属複合部材が、ビード部材を構成する<7>に記載のタイヤ。

実施例

[0200] 以下、実施例により本開示を具体的に説明するが、本開示はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。なお、特に断りのない限り「部」は質量基準を表す。

[0201] [実施例1]

＜樹脂金属複合部材の作製＞

上述の第一の実施形態のタイヤの製造方法における樹脂コード部材成形工程に従い、平均直径 $\phi 1.15\text{ mm}$ のマルチフィラメント（ $\phi 0.35\text{ mm}$ のモノフィラメント（スチール製、強力：280 N、伸度：3%）7本を撚った撚り線）に、加熱溶融した表1に示す組成の接着層形成用組成物（すなわち、「TPC-1」と「PPE-2」と「EPTPS-4」との混合物）を付着させて接着層となる層を形成した。

[0202] 次いで、接着層となる層の外周に、押出機にて押し出した表1に示す組成の被覆樹脂層形成用組成物（すなわち、被覆樹脂P-1）を付着させて被覆し、冷却した。なお、押出条件は、金属部材の温度を200℃、被覆樹脂の温度を240℃、押出速度を30 m/分とした。

以上のようにして、マルチフィラメント（金属部材）の外周が、接着層形成用組成物（「TPC-1」と「PPE-2」と「EPTPS-4」との混合物）で形成された接着層を介して、被覆樹脂層形成用組成物（被覆樹脂P-1）で形成された被覆樹脂層で被覆された構造を有する樹脂金属複合部材を作製した。樹脂金属複合部材における接着層の平均厚み、被覆樹脂層の平均厚み、及び接着層全体に対するエポキシ当量を表1に示す。

[0203] ＜樹脂金属複合部材を補強ベルト部材として有するタイヤの作製＞

上述の第一の実施形態におけるタイヤの製造方法に従って、ポリエステル系熱可塑性エラストマー（東レ・デュポン社製、「ハイトレル5557」、融点207℃）からなる樹脂材料で形成されたタイヤ骨格体を作製した。

続いて、得られた樹脂金属複合部材及びタイヤ骨格体を用い、樹脂金属複合部材がタイヤ骨格体のクラウン部に巻き回して配置され、その上に未加硫のトレッドゴムが配置された生タイヤを作製した。樹脂金属複合部材のタイヤ骨格体への配置は、隣り合う樹脂金属複合部材の金属部材間の平均距離が1000 μm となるように行った。タイヤサイズは245/35 R18とした。トレッドゴムの厚みは、10 mmとした。

作製した生タイヤについて、170℃、18分の条件で加熱（トレッドゴ

ムの加硫)を行った。

[0204] <破断伸びの測定>

また、上記タイヤの作製とは別に、上記タイヤの加熱（トレッドゴムの加硫）の条件を再現した破断伸び測定用試料を準備した。

具体的には、射出成形にて表1に示す組成の接着層形成用組成物（すなわち、「TPC-1」と「PPE-2」と「EPTPS-4」との混合物）で形成した厚さ2mmの板を作製し、JIS3のダンベル試験片を打ち抜いた接着層破断伸び測定サンプルを用意した。

これらのサンプルに対してタイヤと同様の熱履歴を加えるべく、実施例・比較例に記載のタイヤと同条件で加硫したタイヤを用いて、加硫中におけるタイヤセンターライン部付近の樹脂金属複合部材の接着層部温度を測定し、測定により得られた温度条件および、加硫にかかった時間でサンプルの加熱処理を行い、加熱処理後のサンプルを「接着層破断伸び測定用試料」とした。

得られた「接着層破断伸び測定用試料」を用い、接着層の破断伸びを前述の方法により測定した。結果を表1に示す。

[0205] <水バリア改善度の測定>

上記接着層破断伸び測定用試料を用いて、下記測定により水バリア性の改善度（%）を算出し、下記評価基準に従って評価した。

具体的には、JIS Z 0208:1976（防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）80℃、90%RH）に準拠して透湿度を測定し、後述する比較例1における水バリア性測定用試料（以下「基準試料」ともいう）における透湿度からの改善度（%）を算出した。なお、水バリア性の改善度（%）は、評価対象の試料における透湿度をA（g/m²・24h）とし、基準試料における透湿度をB（g/m²・24h）としたとき、下記式で表される。結果を表1に示す。なお、表1中の水バリア改善度におけるA～Cは下記基準による評価結果を示し、括弧内の数値は改善度（%）を示す。

$$\text{式：改善度（\%）} = \{ (A - B) / A \} \times 100$$

(評価基準)

A : 改善度が 10 % 以上

B : 改善度が 3 % 以上 10 % 未満

C : 改善度が 3 % 未満

[0206] <海島構造の確認>

上記接着層破断伸び測定用試料を用いて、接着層における海島構造の有無を確認した。

具体的には、接着層を原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察したところ、「TPC-1」の硬化物を含有する連続相 (海部) と、「PPE-2」と「EPTPS-4」との混合物の硬化物を含有する不連続相 (島部) と、を有する海島構造が確認された。

[0207] [実施例 2 ~ 15、比較例 1 ~ 5]

接着層の形成に用いる接着層形成用組成物の組成 (TPC-1 ~ EPTPS-5)、及び、被覆樹脂層の形成に用いる被覆樹脂層形成用組成物の組成 (被覆樹脂 P-1 ~ 被覆樹脂 P-3) を、表 1 に示すものに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてタイヤを作製した。なお、表 1 中、組成における空欄は、該当する成分を含んでいないことを意味する。

樹脂金属複合部材における接着層の平均厚み、被覆樹脂層の平均厚み、及び接着層全体に対するエポキシ当量を表 1 に示す。なお、表 1 中、「-」は、接着層がエポキシ基を含んでいないことを意味する。

また、実施例 1 と同様にして「接着層弾性率測定用試料」を作製し、それぞれ被覆樹脂層の引張弾性率及び接着層の引張弾性率を測定した。結果を表 1 に示す。

また、実施例 1 と同様にして、「接着層破断伸び測定用試料」を用い、水バリア性の改善度を評価した。結果を表 1 に示す。

[0208] また、実施例 1 と同様にして、「接着層破断伸び測定用試料」を用い、海島構造の確認を行った。その結果、実施例 2 ~ 実施例 15、及び比較例 1 ~ 比較例 2 においては、「TPC-1」の硬化物を含有する連続相 (海部) と

、「PPE-2」～「EPTPS-5」の少なくともいずれかを含む組成物の硬化物を含有する不連続相（島部）と、を有する海島構造が確認された。一方、比較例3においては、「TPC-1」の硬化物を含有する相と、「PPE-2」の硬化物を含有する相と、の共連続構造が確認された。

[0209] <金属初期接着性試験>

接着層－金属部材間及び被覆樹脂層－接着層間の接着性の指標として、樹脂金属複合部材の作製直後に金属部材から接着層及び被覆樹脂層を剥離した際の剥離力を測定した。

具体的には、（株）エー・アンド・デイ製の「TENSIRON RTF-1210」を用いて、室温環境（25℃）で引張速度100mm/minで180°剥離試験を行って、剥離力（単位：N）を測定し、以下の評価基準に従って接着性を評価した。結果を表1に示す。

（評価基準）

- A：剥離力が10N以上である。
- B：剥離力が5N以上10N未満である。
- C：剥離力が3N以上5N未満である。
- D：剥離力が3N未満である。

[0210] <JISドラム試験>

タイヤを $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の室内で内圧 3.0 kg/cm^2 に調整した後、24時間放置した。その後、空気圧の再調整を行い、JIS荷重の2倍荷重をタイヤに負荷して、直径約3mのドラム上で、速度 60 km/h にて最大2万km走行させた。

そして、タイヤが故障するまでに走行した距離を計測し、下記の評価基準に従って評価を行った。走行距離が長いほどタイヤの耐久性が優れていることを示し、[A]又は[B]に分類されるものであれば実用上好ましいと言える。結果を表1に示す。

（評価基準）

- A：2万km完走した。

B : 故障発生までの走行距離が 1 万 k m 以上 2 万 k m 未満であった。

C : 故障発生までの走行距離が 5 千 k m 以上 1 万 k m 未満であった。

D : 故障発生までの走行距離が 5 千 k m 未満であった。

[0211] <湿熱劣化後ドラム試験>

実施例及び比較例で作製したタイヤに対し、空気を内圧が 2 5 0 k P a になるように充填した後、温度 8 0 度、湿度 9 0 % の条件下で 1 0 日間の湿熱劣化処理を行った。

湿熱劣化処理後のタイヤに対し、 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の室内で内圧 3 . 0 k g / c m ² に調整した後、2 4 時間放置した。その後、空気圧の再調整を行い、J I S 荷重の 2 倍荷重をタイヤに負荷して、直径約 3 m のドラム上で、速度 6 0 k m / h にて最大 2 万 k m 走行させた。

そして、タイヤが故障するまでに走行した距離を計測し、下記の評価基準に従って評価を行った。走行距離が長いほどタイヤの耐久性が優れていることを示し、[A] 又は [B] に分類されるものであれば実用上好ましいと言える。結果を表 1 に示す。

(評価基準)

A : 2 万 k m 完走した。

B : 故障発生までの走行距離が 1 万 k m 以上 2 万 k m 未満であった。

C : 故障発生までの走行距離が 5 千 k m 以上 1 万 k m 未満であった。

D : 故障発生までの走行距離が 5 千 k m 未満であった。

[0212]

[表1]

		実施例															比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15				
被覆樹脂層	被覆樹脂P-1	100	100	100	100	100														
	被覆樹脂P-2					100	100		80											
	被覆樹脂P-3							100												
	平均厚み(μm)	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470
	組成																			
接着層	TPC-1	80	80	70	60	70	70	70	70	70	70	90	80	60	70	60	100	95	55	55
	PPE-2	5	10	20	20	20	20	20	20		25	5	15	30	10	15		5	45	45
	PS-3									20										
	EPIPS-4	15	10	10	20		10	10	10	10	5	5	5	10	20	25				
	EPIPS-5					10														
被覆層	平均厚み(μm)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	エポキシ当量(g/eq)	14000	20500	20500	10250	10500	20500	20500	20500	20500	41000	41000	41000	20500	10250	8200				
	破断伸び	200	150	70	150	100	70	70	70	70	30	180	65	50	350	150	450	240	5	5
	水バリア改善度(%)	B(4.8)	B(6.8)	A(12)	A(14)	A(12)	A(12)	A(12)	A(12)	A(12)	A(14)	B(3.3)	B(8.8)	A(18)	B(8.2)	A(12)	C(0)	C(2.7)	A(24)	A(24)
	組成																			
評価	金属初期接着性試験	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	JISドラム試験	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	A	A	A	A	A	B
	湿熱劣化後ドラム試験	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	C	C	C	C

[0213] 表中の成分は、次のとおりである。

(被覆樹脂層)

・ P-1 : 東レ・デュポン社製、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、「ハイトレル 5557」、融点 207℃

・ P-2 : 東レ・デュポン社製、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、「ハイトレル 6347」、融点 215℃

・ P-3 : 東レ・デュポン社製、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、「ハイトレル 2571」、融点 228℃

[0214] (接着層)

・ TPC-1 : 三菱ケミカル株式会社製、無水マレイン酸変性ポリエステル系熱可塑性エラストマー、「プリマロイー AP GQ730」、融点 204℃、弾性率 300 MPa

・ PPE-2 : 旭化成社製、ポリフェニレンエーテル樹脂、品名 : ザイロン 200H

・ PS-3 : 東洋スチレン社製、スチレン樹脂 (ポリスチレン)、品名 : トーヨースチロール HI H450

[0215] ・ EPTPS-4 : 株式会社ダイセル製、エポキシ基を有する不飽和スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体 (SBS) のエポキシ化物、品名 : 「エポフレンド CT 310」、スチレン比率 : 40 質量%、エポキシ当量 : 1850~2250 g/eq

・ EPTPS-5 : 株式会社ダイセル製、エポキシ基を有する不飽和スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体 (SBS) のエポキシ化物、品名 : 「エポフレンド AT 501」、スチレン比率 : 40 質量%、エポキシ当量 : 850~1250 g/eq

[0216] [実施例 16]

実施例 1 において、タイヤ骨格体を樹脂製のものからゴム製のもの（つまりゴムタイヤ）に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてタイヤを作製した。タイヤの作製について、以下に詳しく説明する。

[0217] 下記成分を混合し、バンバリーミキサー（(株)神戸製鋼、MIXTRON BB MIXER）により混練しゴム材料を得た。得られたゴム材料によって少なくともクラウン部が形成されたゴムタイヤ用のタイヤ骨格体を、公知の方法により作製した。

- ・天然ゴム（NR、RSS # 3、ゴム成分） 80 部
- ・スチレンブタジエンゴム（SBR、JSR(株)、JSR1502、ゴム成分） 20 部
- ・カーボンブラック（C/B、旭カーボン(株)、旭 # 51） 50 部
- ・ステアリン酸 2 部
- ・酸化亜鉛 3 部
- ・硫黄 3 部
- ・加硫促進剤（大内新興化学工業(株)） 1 部
- ・プロセスオイル（出光興産(株)、ダイアナプロセスオイルPW380） 0.2 部
- ・老化防止剤（大内新興化学工業(株)、ノクラック6C） 1.5 部

[0218] 続いて、得られた樹脂金属複合部材及びタイヤ骨格体を用い、樹脂金属複合部材がタイヤ骨格体のクラウン部に巻き回して配置され、その上に未加硫のトレッドゴムが配置された生タイヤを作製した。樹脂金属複合部材のタイヤ骨格体への配置、タイヤサイズ、トレッドゴムの厚みは、実施例 1 と同様とした。

作製した生タイヤについて、170℃、18分の条件で加熱（タイヤ骨格体ゴム及びトレッドゴムの加硫）を行った。

[0219] [比較例 4～5]

接着層の形成に用いる接着層形成用組成物の組成、並びに、被覆樹脂層の形成に用いる被覆樹脂層形成用組成物の組成を、表 2 に示すものに変更した

以外は、実施例 16 と同様にしてタイヤを作製した。なお、表 2 中、組成における空欄は、該当する成分を含んでいないことを意味する。

[0220] 実施例 16、比較例 4、及び比較例 5 の樹脂金属複合部材における被覆樹脂層の平均厚み、並びに接着層の平均厚み、エポキシ当量、引張弾性率、破断伸び、及び水バリア改善度を表 2 に示す。なお、表 2 中、「—」は、接着層がエポキシ基を含んでいないことを意味する。

また、実施例 16、比較例 4、及び比較例 5 において得られたタイヤについても、実施例 1 と同様にして、金属初期接着性試験、JIS ドラム試験、及び湿熱劣化後ドラム試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0221] [表2]

			実施例	比較例	
			16	4	5
被覆樹脂層	組成	被覆樹脂P-1	100	100	100
		被覆樹脂P-2			
		被覆樹脂P-3			
		平均厚み (μm)	470	470	470
接着層	組成	TPC-1	80	100	55
		PPE-2	5		45
		PS-3			
		ETPS-4	15		
		ETPS-5			
	平均厚み (μm)		30	30	30
	エポキシ当量		14000	—	—
	破断伸び		200	450	5
	水バリア改善度 (%)		B (4.8)	C (0)	A (24)
評価	金属初期接着性試験		A	A	B
	JIS ドラム試験		A	A	B
	湿熱劣化後ドラム試験		B	C	C

[0222] 上記表 1 及び表 2 に示した評価結果から分かるように、接着層が、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有する連続相と、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の少なくとも一方とエポキシ基を有するスチレン系エラストマーとを含有する不連続相と、を有する樹脂金属複合部材を用いた本実施例では、比較例に比べ、接着耐久性及び湿熱耐久性の両方に優れることが分かった。

[0223] 2017 年 6 月 16 日に出願された日本国特許出願 2017-118904 号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属部材と接着層と被覆樹脂層とをこの順に有するタイヤ用樹脂金属複合部材であって、
- 前記接着層が、極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーを含有する連続相と、ポリフェニレンエーテル樹脂及びスチレン樹脂の少なくとも一方とエポキシ基を有するスチレン系エラストマーとを含有する不連続相と、を有する、
- タイヤ用樹脂金属複合部材。
- [請求項2] 前記極性官能基を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーは、前記極性官能基として、エポキシ基、カルボキシ基及びその無水物基、並びにアミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の基を有する請求項1に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。
- [請求項3] 前記接着層全体に対する前記連続相の割合が60質量%以上93質量%以下である請求項1又は請求項2に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。
- [請求項4] 前記エポキシ基を有するスチレン系エラストマーは、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーエチレンーブチレン共重合体、スチレンーエチレンープロピレン共重合体、スチレンーイソブチレン共重合体、及びスチレンーエチレンーイソプレン共重合体から選択される少なくとも一種を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。
- [請求項5] 前記接着層全体に対するエポキシ当量は、8000g／eq以上42000g／eq以下である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。
- [請求項6] 前記接着層の破断伸びは、30%以上である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。
- [請求項7] 弾性材料を含む環状のタイヤ骨格体と、
- 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のタイヤ用樹脂金属複合

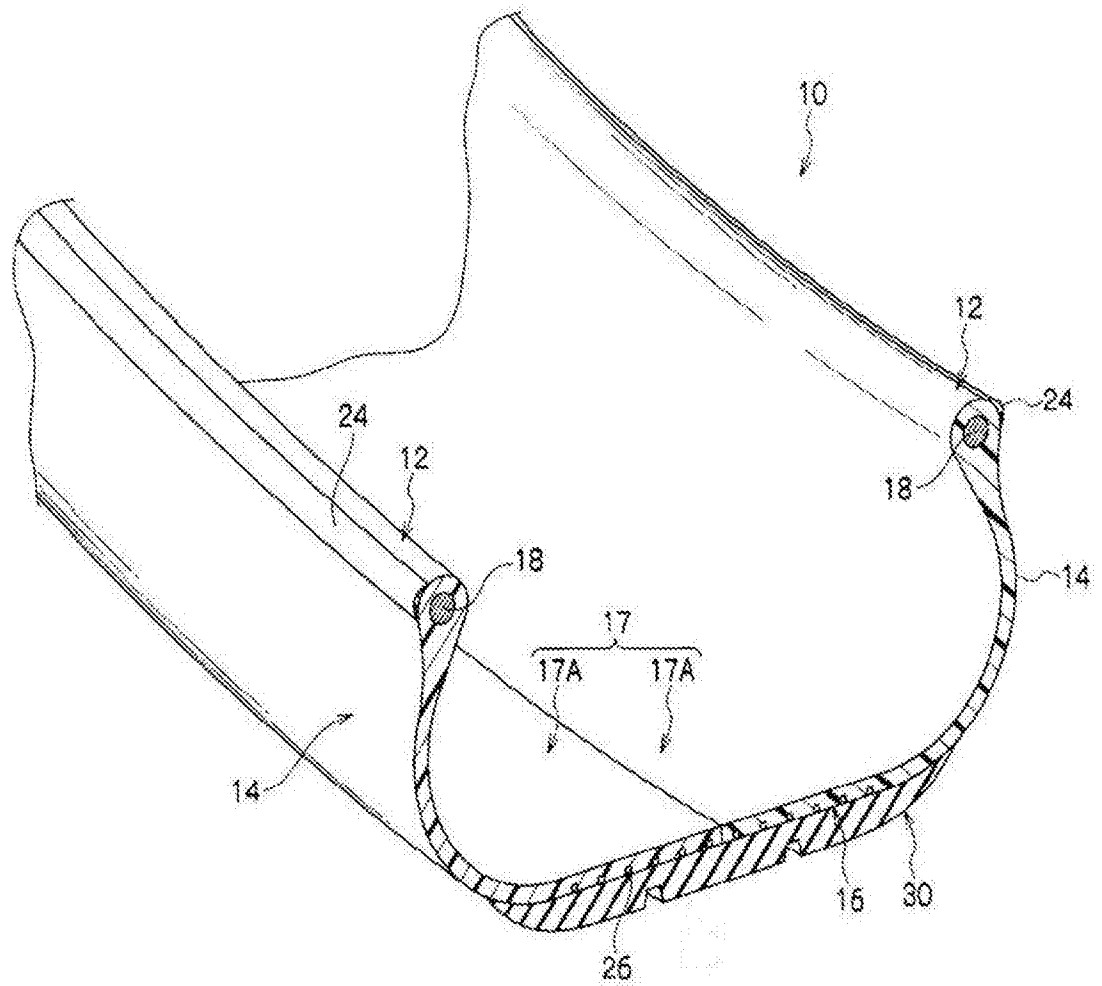
部材と、

を有するタイヤ。

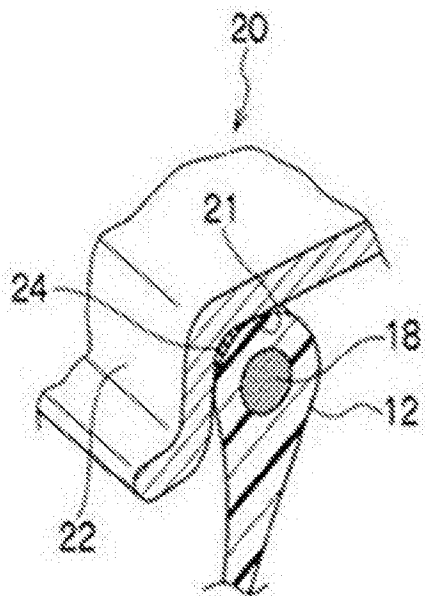
[請求項8] 前記タイヤ用樹脂金属複合部材が、前記タイヤ骨格体の外周部に周方向に巻回される補強ベルト部材を構成する請求項7に記載のタイヤ。

[請求項9] 前記タイヤ用樹脂金属複合部材が、ビード部材を構成する請求項7に記載のタイヤ。

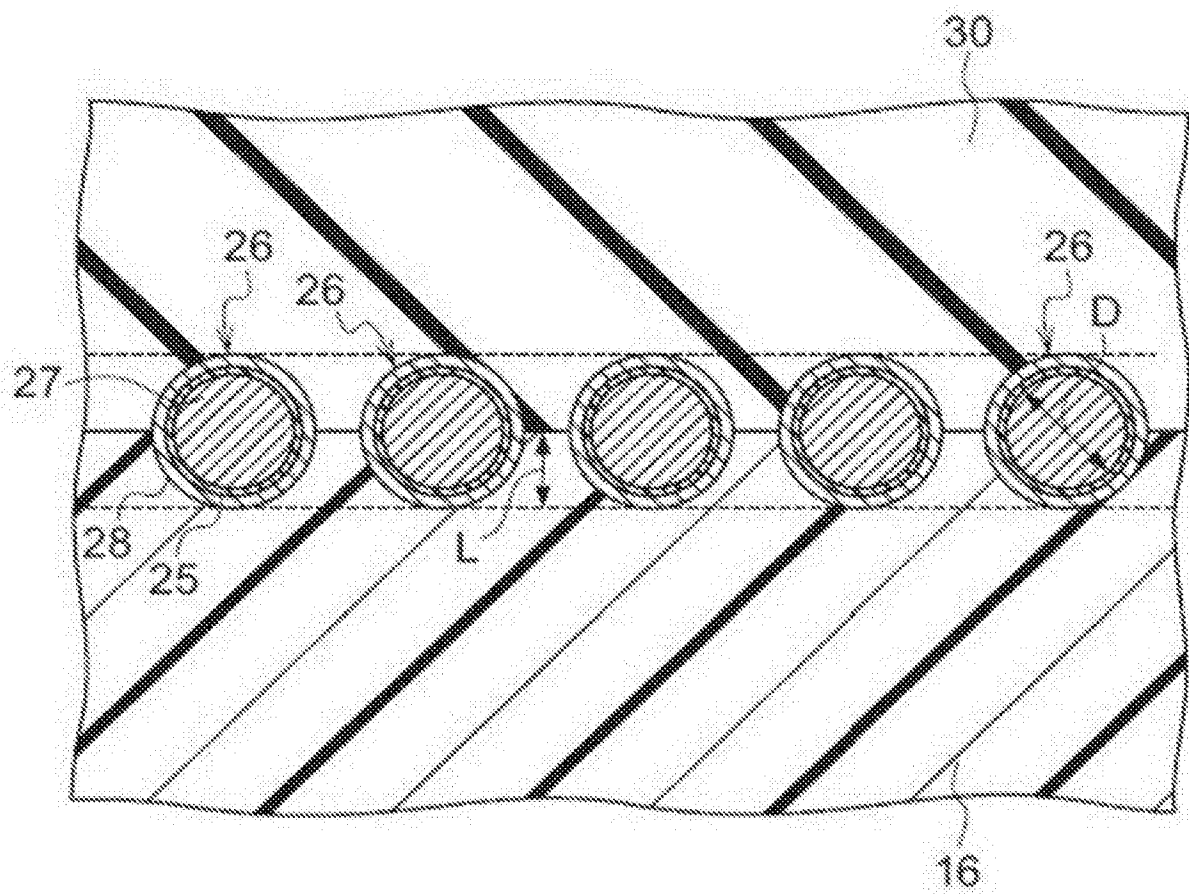
[図1A]



[図1B]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/019114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B60C9/00 (2006.01) i, B32B15/09 (2006.01) i, B32B25/04 (2006.01) i,
B60C5/01 (2006.01) i, B60C9/22 (2006.01) i, B60C15/04 (2006.01) i,
C09J123/00 (2006.01) i, C09J125/04 (2006.01) i, C09J125/10 (2006.01) i,
C09J167/00 (2006.01) i, C09J171/10 (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)

Int.Cl. B60C1/00-19/12, B32B1/00-43/00, C09J1/00-5/10, 9/00-201/10,
D07B1/00-9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2013-82310 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 09 May 2013, claims (Family: none)	1-9
A	WO 2014/175453 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 30 October 2014, claims & US 2016/0152079 A1, claims & EP 2990220 A1 & CN 105163957 A	1-9

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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
06 August 2018 (06.08.2018)

Date of mailing of the international search report
14 August 2018 (14.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/019114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/129525 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 06 September 2013, claims & US 2015/0053327 A1, claims & EP 2821248 A1 & CN 104159753 A	1-9
A	JP 2014-509353 A (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN) 17 April 2014, claims & US 2014/0044964 A1, claims & WO 2012/104280 A1 & EP 2670609 A1 & FR 2971187 A1 & CN 103347710 A	1-9
A	JP 2013-53211 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 21 March 2013, claims (Family: none)	1-9
A	JP 2012-82316 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 26 April 2012, claims (Family: none)	1-9
A	JP 2006-213818 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 17 August 2006, claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B60C9/00(2006.01)i, B32B15/09(2006.01)i, B32B25/04(2006.01)i, B60C5/01(2006.01)i, B60C9/22(2006.01)i, B60C15/04(2006.01)i, C09J123/00(2006.01)i, C09J125/04(2006.01)i, C09J125/10(2006.01)i, C09J167/00(2006.01)i, C09J171/10(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. B60C1/00-19/12, B32B1/00-43/00, C09J1/00-5/10, 9/00-201/10, D07B1/00-9/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	P 2013-82310 A（株式会社ブリヂストン）2013.05.09, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-9
A	WO 2014/175453 A1（株式会社ブリヂストン）2014.10.30, 請求の範囲 & US 2016/0152079 A1, Claims & EP 2990220 A1 & CN 105163957 A	1-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.08.2018

国際調査報告の発送日

14.08.2018

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）

市村 脩平

4 F

6192

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
A	WO 2013/129525 A1 (株式会社ブリヂストン) 2013.09.06, 請求の範囲 & US 2015/0053327 A1, Claims & EP 2821248 A1 & CN 104159753 A	1-9
A	JP 2014-509353 A (コンパニー ゼネラル デ エタブリスマ ン ミシュラン) 2014.04.17, 特許請求の範囲 & US 2014/0044964 A1, Claims & WO 2012/104280 A1 & EP 2670609 A1 & FR 2971187 A1 & CN 103347710 A	1-9
A	JP 2013-53211 A (三菱化学株式会社) 2013.03.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2012-82316 A (三菱化学株式会社) 2012.04.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-213818 A (三菱化学株式会社) 2006.08.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9