



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110546018 B

(45) 授权公告日 2021.12.07

(21) 申请号 201880025491.1

(72) 发明人 山下博雅

(22) 申请日 2018.03.29

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

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 刘新宇 李茂家

申请公布号 CN 110546018 A

(51) Int.CI.

B60C 5/01 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.12.06

(56) 对比文件

WO 2016047710 A1, 2016.03.31

(30) 优先权数据

WO 2014156740 A1, 2014.10.02

2017-082200 2017.04.18 JP

WO 2011074473 A1, 2011.06.23

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

JP 2008308636 A, 2008.12.25

2019.10.16

JP 2013180454 A, 2013.09.12

(86) PCT国际申请的申请数据

WO 2008026509 A1, 2008.03.06

PCT/JP2018/013439 2018.03.29

审查员 窦宏伟

(87) PCT国际申请的公布数据

权利要求书1页 说明书20页 附图3页

W02018/193811 JA 2018.10.25

(73) 专利权人 株式会社普利司通

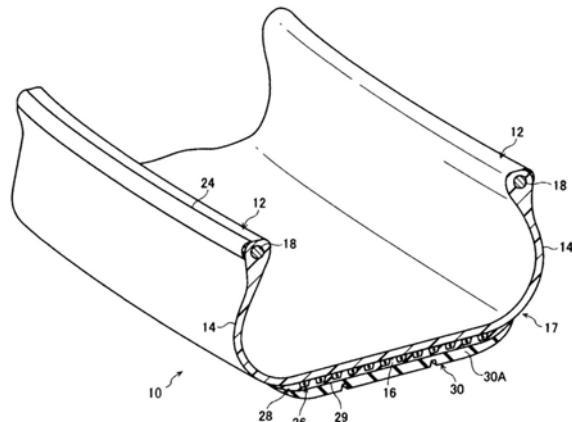
地址 日本东京都

(54) 发明名称

轮胎

(57) 摘要

一种轮胎，其具有由含有热塑性弹性体的树脂材料制成的轮胎骨架体，其中热塑性弹性体的使用小角X射线散射法测量的非结晶部的厚度La落在12.3nm~13.9nm的范围内。



1. 一种轮胎，其包括由含有热塑性弹性体的树脂材料形成的轮胎骨架体，其中所述热塑性弹性体的通过小角X射线散射法测量的非结晶部的厚度La在12.3nm～13.9nm的范围内，并且

其中所述热塑性弹性体为聚酯系热塑性弹性体，

所述非结晶部的厚度La意味着在所述热塑性弹性体的由硬链段的结晶部和非结晶部构成的重复结构中的一个非结晶部的厚度。

2. 根据权利要求1所述的轮胎，其中所述热塑性弹性体的通过小角X射线散射法测量的长周期L在15.6nm～17.1nm的范围内，所述长周期L指的是在所述热塑性弹性体的由硬链段的结晶部和非结晶部构成的重复结构中的由一个结晶部和一个非结晶部构成的重复单元中的结晶部的厚度和非结晶部的厚度的合计值。

3. 根据权利要求1或2所述的轮胎，其中所述热塑性弹性体的通过小角X射线散射法测量的取向度f在-0.08～0.08的范围内。

4. 根据权利要求1或2所述的轮胎，其中所述轮胎骨架体通过注射成形在240℃～290℃的范围内的料筒温度下生产。

5. 根据权利要求1或2所述的轮胎，其中所述轮胎骨架体通过注射成形在50℃～110℃的范围内的模具温度下生产。

6. 根据权利要求1或2所述的轮胎，其中所述轮胎骨架体通过注射成形在140℃/秒～240℃/秒的范围内的冷却速度下生产。

7. 根据权利要求1或2所述的轮胎，其中所述轮胎骨架体通过注射成形在1秒～5秒的范围内的冷却时间下生产。

8. 根据权利要求1或2所述的轮胎，其中所述轮胎骨架体通过注射成形在240℃～290℃的范围内的料筒温度、50℃～110℃的范围内的模具温度、140℃/秒～240℃/秒的范围内的冷却速度和1秒～5秒的范围内的冷却时间下生产。

## 轮胎

### 技术领域

[0001] 本公开涉及轮胎。

### 背景技术

[0002] 传统上,作为如乘用车等机动车上使用的充气轮胎,从轻量化、容易成形、和再回收性的观点,已经考察其中树脂材料特别是热塑性树脂或热塑性弹性体等用作材料的轮胎。从改善生产性例如它们是可注射成形的观点,此类热塑性高分子材料(即,热塑性树脂)有很多优点。

[0003] 例如,已提出了一种由热塑性树脂材料形成且包括环状的轮胎骨架体的轮胎,该轮胎具有在轮胎骨架体的外周部上沿周向卷绕以形成增强帘线层的增强帘线构件,并且其中热塑性树脂材料至少包含聚酯系热塑性弹性体(参见专利文献1)。

[0004] [专利文献1]日本专利申请特开(JP-A)No.2012-046025

### 发明内容

[0005] 发明要解决的问题

[0006] 在使用树脂材料生产的轮胎骨架体中,轮胎骨架体的状态受到在所生产的轮胎中的树脂材料的状态影响。因此,据认为,轮胎骨架体、最终轮胎的特性(例如,耐久性等)可以通过适当地控制树脂材料的状态而改善至期望的状态。然而,关于从该观点应当控制树脂材料的状态以实现期望的特性,仍有待考察。

[0007] 鉴于上述状况,本公开的目的是提供一种具有优异的耐久性的轮胎,其包括含有热塑性弹性体作为包含于树脂材料中的树脂的轮胎骨架体。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 上述问题可以通过以下公开来解决。

[0010] <1>一种轮胎,其包括由含有热塑性弹性体的树脂材料形成的轮胎骨架体,其中所述热塑性弹性体的通过小角X射线散射法测量的非结晶部的厚度La在12.3nm~13.9nm的范围内。

[0011] 发明的效果

[0012] 根据本公开,能够提供一种具有优异的耐久性的轮胎,其包括含有热塑性弹性体作为包含于树脂材料中的树脂的轮胎骨架体。

### 附图说明

[0013] 图1A为说明根据本公开一实施方案的轮胎的一部分的截面的透视图;

[0014] 图1B为安装至轮辋的胎圈部的截面图;

[0015] 图2为沿着轮胎旋转轴截取的截面图,其说明其中增强帘线埋设入根据本实施方案的轮胎的胎身的胎冠部中的状态;和

[0016] 图3为用于解释使用帘线加热装置和辊来使增强帘线埋设入胎身的胎冠部中的操

作的图。

### 具体实施方式

[0017] 下文中,将会详细地描述本公开的具体实施方案。然而,本公开绝不限于以下实施方案,但可以在本公开的意图范围内适当地在修改下实施本公开。

[0018] 本文中使用的术语“树脂”是涵盖热塑性树脂、热塑性弹性体和热固性树脂的概念,但不包含硫化橡胶。进一步,在树脂的以下说明中,术语“相同种类”指的是感兴趣的树脂具有共同的骨架作为构成各树脂的主链的骨架,如在例如酯系树脂或苯乙烯系树脂等中。

[0019] 本文中使用的术语“热塑性弹性体”指的是由如下共聚物构成的高分子化合物,所述共聚物包含构成结晶性的、高熔点的硬链段或具有高内聚力的硬链段的聚合物;和构成非结晶性的、低玻璃化转变温度的软链段的聚合物。此类热塑性弹性体随着温度升高而软化和流动,并且在冷却时变得相对硬且坚固。进一步,热塑性弹性体为具有橡胶状弹性的高分子化合物。

[0020] 本文中使用的术语“硬链段”指的是与软链段相比相对较硬的组分,本文中使用的术语“软链段”指的是与硬链段相比相对较软的组分。硬链段优选为起到交联橡胶的交联点的作用以抑制塑性变形的分子约束组分。同时,软链段优选为展现橡胶弹性的柔软性组分。

[0021] 在本说明书中,由“~”表明的那些数值范围各自表示包括“~”之前和之后表明的数值分别作为下限值和上限值的范围。

[0022] 本文中使用的术语“步骤”不仅涵盖独立的步骤,还涵盖不能与其他步骤清楚地区分的步骤,只要实现该步骤的预期目的即可。

[0023] <轮胎>

[0024] 根据本实施方案的轮胎包括由含有热塑性弹性体的树脂材料形成的轮胎骨架体(即,轮胎骨架体部分或整个地由树脂材料单独形成)。热塑性弹性体的通过小角X射线散射法测量的非结晶部的厚度La在12.3nm~13.9nm的范围内。

[0025] 根据由本发明人进行的研究,显示了具有使用非结晶部的厚度La在上述范围内的热塑性弹性体形成的轮胎骨架体的轮胎与具有仅使用非结晶部的厚度La在上述范围之外的热塑性弹性体形成的轮胎骨架体的轮胎相比,展现更优异的耐久性(特别是耐龟裂性)。

[0026] • 非结晶部的厚度La

[0027] 本说明书中,热塑性弹性体的非结晶部的厚度La意味着在热塑性弹性体的由硬链段的结晶部和非结晶部构成的重复结构中的一个非结晶部的厚度。本说明书中,非结晶部的厚度La通过小角X射线散射法使用从轮胎骨架体收集的样品或由用于形成轮胎骨架体的树脂材料制备的样品如下所述测量。

[0028] 长周期L定义为 $2\pi/q_{max}$ ,其中 $q_{max}$ 为示出小角X射线散射的一次峰的波数 $q [nm^{-1}]$ 。进一步,结晶部的厚度定义为Lc。该Lc可以从在下述的一维自相关函数 $\gamma(r)$ 中的表示初期斜率的函数和表示最小值的函数的交点算出。通过使用这些要素,非结晶部的厚度La定义为“ $La=L-Lc$ ”。

[0029] 具有使用非结晶部的厚度La在上述范围内的热塑性弹性体形成的轮胎骨架体的轮胎展现优异的耐久性。该原因不清楚;然而,推测如下。

[0030] 12.3nm以上的非结晶部的厚度La认为是表明了非结晶部的分子链在由硬链段的结晶部和非结晶部构成的重复结构中伸长。这导致非结晶部的分子链的取向性(即,对齐程度)的改善。认为的是,结果,热塑性弹性体的缓冲性提高,轮胎的耐久性、特别是抵抗冲击的耐龟裂性改善。

[0031] 另一方面,13.9nm以下的非结晶部的厚度La认为是表明了非结晶部的分子链在由硬链段的结晶部和非结晶部构成的重复结构中不过分伸长。因此,由于过分伸长而导致的非结晶部的分子链的强度的降低得以抑制。认为的是,结果,确保热塑性弹性体的强度,轮胎的耐久性、特别是抵抗冲击的耐龟裂性改善。

[0032] 非结晶部的厚度La更优选在12.5nm~13.7nm的范围内,又更优选在12.8nm~13.4nm的范围内。

[0033] 热塑性弹性体的非结晶部的厚度La的值的控制方法没有特别限制。例如,非结晶部的厚度La的值可以通过在形成轮胎骨架体时升高加热温度(例如,在注射成形时的料筒温度和/或模具温度)来减小。另一方面,非结晶部的厚度La的值可以通过在形成轮胎骨架体时降低加热温度(例如,料筒温度和/或模具温度)来增大。

[0034] • 长周期L

[0035] 在根据本实施方案的轮胎中,包含于轮胎骨架体中的热塑性弹性体的通过小角X射线散射法测量的长周期L优选在15.6nm~17.1nm的范围内。

[0036] 本说明书中,热塑性弹性体的长周期L指的是在热塑性弹性体的由硬链段的结晶部和非结晶部构成的重复结构中的由一个结晶部和一个非结晶部构成的重复单元中的结晶部的厚度和非结晶部的厚度的合计值。本说明书中,长周期L的值通过小角X射线散射法使用从轮胎骨架体收集的样品或由用于形成轮胎骨架体的树脂材料制备的样品如下确定。

[0037] 长周期L定义为r的值,其对应于通过相对于r绘制由一维自相关函数的值确定的一维自相关函数 $\gamma(r)$ 而得到的一次峰。下式中,"q"表示示出小角X射线散射的一次峰的波数[nm<sup>-1</sup>] ; "r"具有在聚合物空间中的任意点处的距离的维度(dimension); "I(q)"表示X射线散射强度。

[0038] 一维自相关函数 $\gamma(r) = (\int I(q) q^2 \cos(rq) dq) / (\int I(q) q^2 dq)$

[0039] 通过将长周期L控制在上述范围内,轮胎的耐久性、特别是抵抗冲击的耐龟裂性改善。这认为是因为,当长周期L为15.6nm以上时,分子间的摩擦降低,且轮胎的耐久性由此改善。同时,当长周期L为17.1nm以下时,由于分子链的过分伸长导致的弹性模量的增大得以抑制,也从该观点,认为轮胎的耐久性得以改善。

[0040] 长周期L更优选在15.8nm~17.0nm的范围内,又更优选在16.1nm~16.7nm的范围内。

[0041] 长周期L的值随着热塑性弹性体的非结晶部的厚度La增大而增大。进一步,随着促进热塑性弹性体中的结晶部的生长并且各结晶部的厚度由此增大,长周期L的值增大。长周期L越大,热塑性弹性体的熔点倾向于越高。

[0042] 热塑性弹性体的长周期L的值的控制方法没有特别限制,并且其实例包括如上所述的非结晶部的厚度La的值的控制方法。进一步,长周期L的值可以通过在形成轮胎骨架体时升高加热温度(例如,料筒温度和/或模具温度),由此延长冷却所需要的时间并促进结晶的生长来增大。另一方面,长周期L的值可以通过在形成轮胎骨架体时降低加热温度(例如,

料筒温度和/或模具温度),由此缩短冷却所需要的时间并抑制结晶的生长来减小。

[0043] • 取向度f

[0044] 在根据本实施方案的轮胎中,包含于轮胎骨架体中的热塑性弹性体的通过小角X射线散射法测量的取向度f优选在-0.08~0.08的范围内(即,取向度f的绝对值优选为0~0.08)。

[0045] 本说明书中,热塑性弹性体的取向度f意味着热塑性弹性体中的硬链段的结晶部中的分子的取向度。取向度f的绝对值越小,分子的取向状态越随机。本说明书中,取向度f为使用下式算出的值,其中“ $\theta$ ”表示通过小角X射线散射法使用从轮胎骨架体收集的样品或由用于形成轮胎骨架体的树脂材料制备的样品测量的结晶取向角:

$$f = 1/2 \times (3 \times \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$$

[0047] 在取向度f在-0.08~0.08的范围内的条件下,轮胎的耐久性、特别是抵抗冲击的耐龟裂性改善。这推测是因为,通过将取向度f控制在上述范围内,行驶期间对轮胎骨架体的力学输入可以有效地分散,且机械强度由此改善。

[0048] 取向度f更优选在-0.08~0.04的范围内,又更优选在-0.02~0.02的范围内。

[0049] 热塑性弹性体的取向度f的值的控制方法没有特别限制。取向度f可以通过例如在进行注射成形以形成轮胎骨架体时调节热塑性弹性体的温度、料筒温度、模具温度和冷却速度等来控制。例如,升高在将热塑性弹性体注射成形时的温度(即,升高热塑性弹性体的温度)以减小粘度,以及升高料筒温度和/或模具温度以延长冷却所需要的时间且使分子运动缓和,由此可以减小取向度f。

[0050] • 结晶度Xc

[0051] 在根据本实施方案的轮胎中,包含于轮胎骨架体中的热塑性弹性体的通过广角X射线散射法测量的结晶度Xc优选在12%~45%的范围内。

[0052] 本说明书中,热塑性弹性体的结晶度Xc表示在热塑性弹性体的硬链段中的结晶部的比例。结晶度Xc的值越大,结晶部的比例越高,且非结晶部的比例越低。本说明书中,结晶度Xc为通过下式算出的值,其中结晶的散射强度面积和非结晶(amorphous)的散射强度面积通过广角X射线散射法使用从轮胎骨架体收集的样品或由用于形成轮胎骨架体的树脂材料制备的样品确定:

[0053]  $X_c (\%) = (\text{结晶的散射强度面积}) / (\text{结晶的散射强度面积} + \text{非结晶的散射强度面积}) \times 100$

[0054] 在结晶度Xc在12%~45%的范围内的条件下,轮胎的耐久性、特别是抵抗冲击的耐龟裂性改善。这推测是因为,当结晶度Xc为12%以上时,耐热性提高,而当结晶度Xc为45%以下时,起源于结晶的破坏现象得以抑制。

[0055] 结晶度Xc更优选为12%~37%。

[0056] 热塑性弹性体的结晶度Xc的值的控制方法没有特别限制。例如,结晶度Xc可以通过在形成轮胎骨架体时升高加热温度(例如,料筒温度和/或模具温度),由此延长冷却所需要的时间并促进结晶的生长来增大。另一方面,结晶度Xc可以通过在冷却期间降低模具温度,由此缩短冷却所需要的时间并抑制结晶的生长来减小。

[0057] [树脂材料]

[0058] 树脂材料包含热塑性弹性体,并且如有需要可以进一步包含除了热塑性弹性体以

外的组分,例如添加剂。

[0059] 用于形成轮胎骨架体的热塑性弹性体的种类没有特别限制。其实例包括聚酯系热塑性弹性体 (TPC) , 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) , 热塑性橡胶交联体 (TPV) , 和其他热塑性弹性体 (TPZ) 。关于这些热塑性弹性体的定义和分类,可以参考JIS K6418。

[0060] 上述示例的热塑性弹性体当中,聚酯系热塑性弹性体是优选的,因为与其他热塑性弹性体相比具有耐弯曲疲劳性更优异的有利特征。包含此类聚酯系热塑性弹性体的轮胎展现高的耐久性,因为聚酯系热塑性弹性体的高的耐弯曲疲劳性抑制了针对反复施加的弯曲应力的疲劳裂纹的产生和生长。

[0061] -聚酯系热塑性弹性体-

[0062] 聚酯系热塑性弹性体为弹性高分子化合物,其为由如下共聚物构成的热塑性树脂材料,所述共聚物包括构成结晶性、高熔点的硬链段的含聚酯的聚合物和构成非结晶性、低玻璃化转变温度的软链段的聚合物。本文中使用的术语“聚酯系热塑性弹性体”意味着其结构包括由聚酯组成的部分结构的热塑性弹性体。聚酯系热塑性弹性体的实例包括JIS K6418:2007中定义的酯系热塑性弹性体 (TPC) 。

[0063] 聚酯系热塑性弹性体可以为例如,其中至少聚酯构成结晶性、高熔点的硬链段并且其他聚合物(例如,聚酯或聚醚等)构成非结晶性、低玻璃化转变温度的软链段的材料。

[0064] 作为构成硬链段的聚酯,例如,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和脂肪族二醇形成。

[0065] 芳香族聚酯的一个实例为源自对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯和1,4-丁二醇的聚对苯二甲酸丁二醇酯。芳香族聚酯也可以为源自二羧酸组分(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-磺基间苯二甲酸或其酯形成性衍生物)和二醇组分,例如分子量为300以下的二醇(例如,脂肪族二醇例如乙二醇、三亚甲基二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇或癸二醇;脂环族二醇例如1,4-环己烷二甲醇或三环癸烷二甲醇;或芳香族二醇例如苯二甲醇、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(4,4'-dihydroxy-p-terphenyl)或4,4'-二羟基-对四联苯(4,4'-dihydroxy-p-quaterphenyl))的聚酯。可选地,芳香族聚酯可以为其中组合使用两种以上的这些二羧酸组分和二醇组分的共聚聚酯。还可以在5mol%以下的范围内共聚例如具有三官能以上的多官能羧酸组分、多官能氧代酸组分或多官能羟基组分等。

[0066] 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 (polymethylene terephthalate) 、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。

[0067] 构成软链段的聚合物可以为例如,脂肪族聚酯或脂肪族聚醚。

[0068] 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(氧亚丁基)二醇、聚(氧亚己基)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。

[0069] 脂肪族聚酯的实例包括聚( $\epsilon$ -己内酯)、聚庚内酯、聚辛内酯、聚己二酸丁二醇酯和

聚己二酸乙二醇酯。

[0070] 这些脂肪族聚醚和脂肪族聚酯当中,从所得的聚酯嵌段共聚物的弹性特性的观点,例如,聚(氧亚丁基)二醇、聚(氧化丙烯)二醇的氧化乙烯加合物、聚( $\epsilon$ -己内酯)、聚己二酸丁二醇酯、或聚己二酸乙二醇酯优选作为构成软链段的聚合物。

[0071] 从韧性和低温挠性的观点,构成硬链段的聚合物(即,聚酯)的数均分子量优选为300~6,000。

[0072] 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300~6,000。

[0073] 进一步,从轮胎骨架体的成形性的观点,硬链段(x)与软链段(y)的质量比(x:y)优选为99:1~20:80,更优选为98:2~30:70。

[0074] 硬链段和软链段的组合的实例包括任意的上述硬链段和任意的上述软链段的组合。其中,作为硬链段和软链段的组合,其中硬链段为聚对苯二甲酸丁二醇酯并且软链段为脂肪族聚醚的组合是优选的,其中硬链段为聚对苯二甲酸丁二醇酯并且软链段为聚(氧化乙烯)二醇的组合是更优选的。

[0075] 作为聚酯系热塑性弹性体的市售产品,例如,可以使用由DuPont-Toray Co.,Ltd.制造的"HYTREL"系列(例如,3046、5557、6347、4047N、和4767N等),和由TOYOB0 Co.,Ltd.制造的"PELPRENE"系列(例如,P30B、P40B、P40H、P55B、P70B、P150B、P280B、E450B、P150M、S1001、S2001、S5001、S6001、和S9001等)。

[0076] 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已知方法共聚而合成。

[0077] 本实施方案中,当树脂材料包含聚酯系热塑性弹性体时,相对于包含于树脂材料中的全部热塑性弹性体的聚酯系热塑性弹性体的含有率没有特别限制;然而,相对于全部树脂的总量,其优选为50质量%以上,更优选80质量%以上,又更优选90质量%以上。当相对于热塑性弹性体的总量的聚酯系热塑性弹性体的含有率为50质量%以上时,聚酯系热塑性弹性体的特性可以充分地呈现,以致轮胎的耐久性易于进一步改善。

[0078] -聚酰胺系热塑性弹性体-

[0079] 本文中使用的术语"聚酰胺系热塑性弹性体"意味着由如下共聚物构成的热塑性树脂材料,所述共聚物包括构成结晶性、高熔点的硬链段的聚合物和构成非结晶性、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-)。

[0080] 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、高熔点的硬链段并且其他聚合物(例如,聚酯或聚醚等)构成非结晶性、低玻璃化转变温度的软链段的材料。除了硬链段和软链段以外,聚酰胺系热塑性弹性体还可以使用例如二羧酸等扩链剂来形成。

[0081] 聚酰胺系热塑性弹性体的具体实例包括如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。

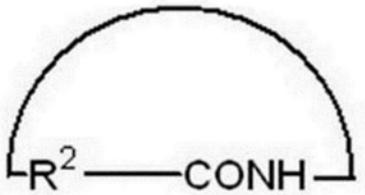
[0082] 在聚酰胺系热塑性弹性体中,构成硬链段的聚酰胺例如为从由以下式(1)或式(2)表示的单体形成的聚酰胺。

[0083]  $H_2NR^1-COOH$

[0084] 式(1)

[0085] [其中, R<sup>1</sup>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)]

[0086]



式(2)

[0087] [其中, R<sup>2</sup>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)]

[0088] 式(1)中, R<sup>1</sup>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)。

[0089] 进一步,式(2)中, R<sup>2</sup>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)。

[0090] 由式(1)或式(2)表示的单体的实例包括ω-氨基羧酸和内酰胺。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。

[0091] 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。

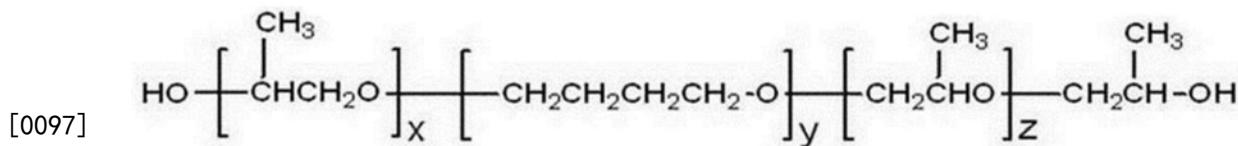
[0092] 二胺的实例包括二胺化合物,例如具有2~20个碳原子的脂肪族二胺(例如乙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、3-甲基五亚甲基二胺和间苯二甲胺(m-xylene diamine)等)。

[0093] 二羧酸可以由HOOC-(R<sup>3</sup>)<sub>m</sub>-COOH(R<sup>3</sup>: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等。

[0094] 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。

[0095] 构成软链段的聚合物的实例包括聚酯和聚醚,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。这些聚合物可以单独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等。

[0096] 本文中使用的术语“ABA型三嵌段聚醚”是指由以下式(3)表示的聚醚。



式(3)

[0098] [其中, x和z各自表示1~20的整数,y表示4~50的整数]

[0099] 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,又更优选为1~14的整数,特别优选为1~12的整数。进一步,式(3)中,y优选为5~45的整数,更优选为6~40的整数,又更优选为7~35的整数,特别优选为8~30的整数。

[0100] 硬链段和软链段的组合的实例包括任意的上述硬链段和任意的上述软链段的组合。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更优选的。

[0101] 从熔融成形性的观点,构成硬链段的聚合物(即,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,从轮胎骨架体的成形性的观点,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。

[0102] 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已知方法共聚来合成。

[0103] 作为聚酰胺系热塑性弹性体的市售产品,例如,可以使用由UBE Industries,Ltd.制造的"UBESTA XPA"系列(例如,XPA9063X1、XPA9055X1、XPA9048X2、XPA9048X1、XPA9040X1、XPA9040X2、和XPA9044等),和由Daicel-Evonik Ltd.制造的"VESTAMID"系列(例如,E40-S3、E47-S1、E47-S3、E55-S1、E55-S3、EX9200、和E50-R2等)。

[0104] -聚苯乙烯系热塑性弹性体-

[0105] 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并且其他聚合物(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等)构成非结晶性、低玻璃化转变温度的软链段的材料。作为构成硬链段的聚苯乙烯,例如,可以优选使用通过已知的自由基聚合法或离子性聚合法等获得的那种,并且此类聚苯乙烯的具体实例包括通过阴离子活性聚合获得的聚苯乙烯。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)。

[0106] 硬链段和软链段的组合的实例包括任意的上述硬链段和任意的上述软链段的组合。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聚苯乙烯和聚异戊二烯的组合是优选的。为了抑制热塑性弹性体的非期望的交联反应,软链段优选为氢化的。

[0107] 构成硬链段的聚合物(即,聚苯乙烯)的数均分子量优选为5,000~500,000,更优选为10,000~200,000。

[0108] 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,又更优选为30,000~500,000。进一步,从轮胎骨架体的成形性的观点,硬链段(x)与软链段(y)的体积比(x:y)优选为5:95~80:20,更优选为10:90~70:30。

[0109] 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已知方法共聚来合成。

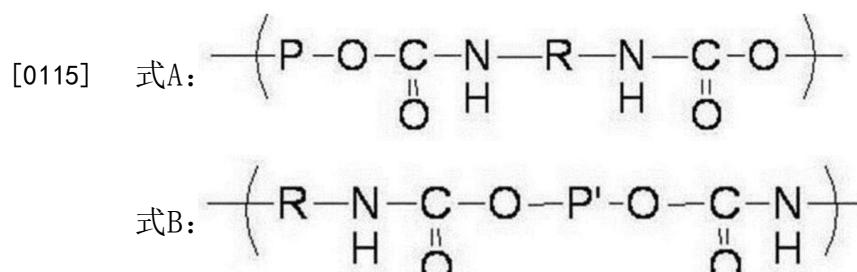
[0110] 聚苯乙烯系热塑性弹性体的实例包括苯乙烯-丁二烯系共聚物[例如,SBS(聚苯乙烯-聚(丁烯)嵌段-聚苯乙烯)、SEBS(聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)嵌段-聚苯乙烯)];苯乙烯-异戊二烯共聚物(例如,聚苯乙烯-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯);和苯乙烯-丙烯系共聚物[例如,SEP(聚苯乙烯-(乙烯/丙烯)嵌段)、SEPS(聚苯乙烯-聚(乙烯/丙烯)嵌段-聚苯乙烯)、SEEPS(聚苯乙烯-聚(乙烯-乙稀/丙烯)嵌段-聚苯乙烯)和SEB(聚苯乙烯(乙稀/丁烯)嵌段)]。

[0111] 作为聚苯乙烯系热塑性弹性体的市售产品,例如,可以使用由Asahi Kasei Corporation制造的“TUFTEC”系列(例如,H1031、H1041、H1043、H1051、H1052、H1053、H1062、H1082、H1141、H1221、和H1272等),以及由Kuraray Co.,Ltd.制造的“SEBS”系列(例如,8007和8076等)和“SEPS”系列(例如,2002和2063等)。

[0112] -聚氨酯系热塑性弹性体-

[0113] 聚氨酯系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚氨酯构成通过物理聚集形成伪交联的硬链段并且其他聚合物构成非结晶性、低玻璃化转变温度的软链段的材料。

[0114] 聚氨酯系热塑性弹性体的具体实例包括JIS K6418:2007中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的共聚物。



[0116] [其中,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]

[0117] 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的那些。P源自含有由P表示的长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯的二醇化合物。此类二醇化合物的实例包括具有上述范围的分子量的聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇、聚己二酸丁二醇酯二醇、聚- $\epsilon$ -己内酯二醇、聚(六亚甲基碳酸酯)二醇和ABA型三嵌段聚醚。

[0118] 这些二醇化合物可以单独或以其两种以上的组合使用。

[0119] 在式A和式B中,R源自含有由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。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。

[0120] 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。

[0121] 这些二异氰酸酯化合物可以单独或以其两种以上的组合使用。

[0122] 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的那些。P' 源自含有由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，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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 这些二醇化合物可以单独或以其两种以上的组合使用。

[0126] 从熔融成形性的观点，构成硬链段的聚合物(即，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，从轮胎骨架体的成形性的观点，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。

[0127] 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已知方法共聚来合成。作为聚氨酯系热塑性弹性体，可以使用JP-A No.H05-331256中记载的热塑性聚氨酯。

[0128] 作为聚氨酯系热塑性弹性体，具体地，仅由芳香族二醇和芳香族二异氰酸酯构成的硬链段和仅由聚碳酸酯构成的软链段的组合是优选的，更具体地，选自甲苯二异氰酸酯(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中的至少一种是优选的。其中，选自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中的至少一种是更优选的。

[0129] 作为聚氨酯系热塑性弹性体的市售产品，例如，可以使用由BASF SE制造的“ELASTOLLAN”系列(例如，ET680、ET880、ET690、和ET890等)，由Kuraray Co.,Ltd.制造的“KURAMILON U”系列(例如，2000s、3000s、8000s、和9000s等)，和由Nippon Miractran Co., Ltd.制造的“MIRACTRAN”系列(例如，XN-2001、XN-2004、P390RSUP、P480RSUI、P26MRNAT、E490、E590、和P890等)。

[0130] -烯烃系热塑性弹性体-

[0131] 烯烃系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚烯烃构成结晶性、高熔点的硬链段并且其他聚合物(例如，其他聚烯烃、或聚乙烯基化合物等)构成非结晶性、低玻璃化转变温度的软链段的材料。构成硬链段的聚烯烃的实例包括聚乙烯、聚丙烯、全同立构聚丙烯和聚丁烯。

[0132] 烯烃系热塑性弹性体的实例包括烯烃- $\alpha$ -烯烃无规共聚物和烯烃嵌段共聚物, 具体地, 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。

[0133] 其中, 作为烯烃系热塑性弹性体, 选自丙烯嵌段共聚物、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、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和丙烯-乙酸乙烯酯共聚物中的至少一种是优选的; 选自乙烯-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-丙烯酸丁酯共聚物中的至少一种是更优选的。

[0134] 进一步, 也可以使用两种以上的烯烃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树脂的含有率优选为50质量%~100质量%。

[0135] 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, 充分的机械物理性能和优异的加工性赋予至热塑性树脂材料。从相同的观点, 烯烃系热塑性弹性体的数均分子量更优选7,000~1,000,000, 特别优选10,000~1,000,000。借此, 可以进一步改善热塑性树脂材料的机械物理性能和加工性。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, 从轮胎骨架体的成形性的观点, 硬链段(x)与软链段(y)的质量比(x:y)优选为50:50~95:15, 更优选50:50~90:10。

[0136] 烯烃系热塑性弹性体可以依照公知方法通过共聚来合成。

[0137] 作为烯烃系热塑性弹性体, 也可以使用酸改性的烯烃系热塑性弹性体。

[0138] 本文中使用的术语“酸改性的烯烃系热塑性弹性体”指的是结合了具有例如羧酸基、硫酸基或磷酸基等的酸性基团的不饱和化合物的烯烃系热塑性弹性体。

[0139] 对于使具有例如羧酸基、硫酸基或磷酸基等的酸性基团的不饱和化合物结合至烯烃系热塑性弹性体, 例如, 作为具有酸性基团的不饱和化合物的不饱和羧酸(例如, 通常是马来酸酐)的不饱和结合部位结合(例如接枝聚合)至烯烃系热塑性弹性体。

[0140] 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的羧酸基的不饱和化合物, 并且其实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸和马来酸。

[0141] 作为烯烃系热塑性弹性体的市售产品, 例如, 可以使用由Mitsui Chemicals, Inc.

制造的“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等),由Du Pont-Mitsui Polychemicals Co.,Ltd.制造的“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等),由Du Pont-Mitsui Polychemicals Co.,Ltd.制造的“ELVALOY AC”系列(例如,1125AC、1209AC、1218AC、1609AC、1820AC、1913AC、2112AC、2116AC、2615AC、2715AC、3117AC、3427AC、和3717AC等),由Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造的“ACRYFT”系列和“EVATATE”系列,由Tosoh Corporation制造的“ULTRATHENE”系列,和由Prime Polymer Co.,Ltd.制造的“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)。

[0142] -添加剂-

[0143] 树脂材料也可以按需要包含除了热塑性弹性体以外的组分。除了热塑性弹性体以外的组分的实例包括橡胶、热塑性树脂、填料(例如,二氧化硅、碳酸钙和粘土等)、防老剂、油、增塑剂、成色剂、和耐候剂。

[0144] 已知的是,轮胎的滚动性能和树脂材料的注射成形性通过将增塑剂引入树脂材料来改善。然而,增塑剂以过大的量添加会由于喷霜/渗出(bleeding)现象的发生而影响树脂材料与其他材料的粘接性。因此,优选的是,选择与所使用的热塑性弹性体高度相容的增塑剂,由此在抑制喷霜/渗出现象且改善轮胎的滚动性能的同时确保成形性和安全性。

[0145] 当树脂材料包含除了热塑性弹性体以外的组分时,从充分地得到本公开的效果的观点,树脂材料中的热塑性弹性体的含有率优选为50质量%以上,更优选80质量%以上,又更优选90质量%以上。

[0146] -树脂材料的物理特性-

[0147] 包含于树脂材料中的热塑性弹性体的结晶温度优选在148°C~160°C的范围内,更优选在150°C~155°C的范围内,又更优选在152°C~154°C的范围内。在结晶温度在该范围内的的情况下,非结晶部的厚度La、长周期L、取向度f、和结晶度Xc等可以容易地控制在上述范围内,结果轮胎的耐久性、特别是抵抗冲击的耐龟裂性可以容易地改善。

[0148] 热塑性弹性体的结晶温度通过差示扫描量热法(DSC)测量。

[0149] 当树脂材料包含两种以上的热塑性弹性体时,基于质量的含有率最高的热塑性弹性体的结晶温度优选在上述范围内。更优选的是,树脂材料包含两种以上的包括基于质量的含有率最高的热塑性弹性体、结晶温度在上述范围内的热塑性弹性体,又更优选的是,包含于树脂材料中的全部热塑性弹性体具有在上述范围内的结晶温度。

[0150] 树脂材料的熔点通常为约100°C~约350°C;然而,从轮胎的耐久性和生产性的观点,树脂材料的熔点优选为约100°C~约250°C,更优选120°C~250°C。

[0151] 树脂材料(即,轮胎骨架体)本身的JIS K7113:1995中定义的拉伸弹性模量优选为50MPa~1,000MPa,更优选50MPa~800MPa,特别优选50MPa~700MPa。当树脂材料的拉伸弹性模量为50MPa~1,000MPa时,在保持轮胎骨架体的形状的同时,轮胎可以有效地安装至轮辋。

[0152] 树脂材料(即,轮胎骨架体)本身的JIS K7113(1995)中定义的拉伸强度通常为约15MPa~约70MPa,优选17MPa~60MPa,更优选20MPa~55MPa。

[0153] 树脂材料(即,轮胎骨架体)本身的JIS K7113(1995)中定义的拉伸屈服强度优选为5MPa以上,更优选5MPa~20MPa,特别优选5MPa~17MPa。当树脂材料的拉伸屈服强度为5MPa以上时,轮胎可以承受由行驶期间等施加于轮胎的载荷引起的变形。

[0154] 树脂材料(即,轮胎骨架体)本身的JIS K7113(1995)中定义的拉伸屈服伸长率优选为10%以上,更优选10%~70%,特别优选15%~60%。当树脂材料的拉伸屈服伸长率为10%以上时,提供大的弹性区域,以致可以得到良好的轮辋安装性。

[0155] 树脂材料(即,轮胎骨架体)本身的JIS K7113(1995)中定义的拉伸断裂伸长率优选为50%以上,更优选100%以上,特别优选150%以上,最优选200%以上。当树脂材料的拉伸断裂伸长率为50%以上,可以得到良好的轮辋安装性,并且可以使轮胎不太可能在冲击时破坏。

[0156] 树脂材料(即,轮胎骨架体)本身的ISO 75-2或ASTM D648中定义的载荷挠曲温度(条件:在0.45MPa载荷下)优选为50°C以上,更优选50°C~150°C,特别优选50°C~130°C。在树脂材料的载荷挠曲温度为50°C以上的情况下,即使在轮胎的制造中进行硫化时,也可以抑制轮胎骨架体的变形。

[0157] 树脂材料(即,轮胎骨架体)本身的JIS K7206(2016)中定义的维卡软化温度(方法A)优选为130°C以上,更优选130~250°C,又更优选130~220°C。在热塑性树脂材料的软化温度(方法A)为130°C以上的情况下,可以抑制在使用环境中的轮胎的软化和变形。进一步,即使在轮胎的制造中进行硫化以接合时,也可以抑制轮胎骨架体的变形。

[0158] [轮胎中的除了轮胎骨架体以外的构件的构成]

[0159] 根据本实施方案的轮胎可以按需要包括除了轮胎骨架体以外的构件。例如,根据本实施方案的轮胎可以包括出于增强轮胎骨架体的目的而配置在轮胎骨架体的外周等上的增强构件。

[0160] 增强构件的实例包括构成为包含如钢丝帘线等金属构件的帘线构件,并且也可以使用被覆有被覆树脂材料的帘线构件。

[0161] 用于增强构件的被覆树脂材料中的树脂为例如,热固性树脂、热塑性树脂、或热塑性弹性体等。

[0162] 热固性树脂的实例包括酚醛树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、聚酰胺树脂和聚酯树脂。

[0163] 热塑性树脂的实例包括聚氨酯树脂、烯烃树脂、氯乙烯树脂、聚酰胺树脂和聚酯树脂。

[0164] 热塑性弹性体的实例包括全部在JIS K 6418:2007中定义的聚酯系热塑性弹性体(TPC)、聚酰胺系热塑性弹性体(TPA)、聚烯烃系热塑性弹性体(TPO)、聚苯乙烯系热塑性弹性体(TPS)、聚氨酯系热塑性弹性体(TPU)、热塑性橡胶交联体(TPV)和其他热塑性弹性体(TPZ)。考虑到行驶期间所要求的弹性以及生产中的成形性等,在上述示例的树脂当中优选使用热塑性弹性体。

[0165] 进一步,增强构件的被覆树脂材料优选包含与构成轮胎骨架体的树脂材料中所含的热塑性弹性体相同种类的热塑性弹性体。

[0166] 进一步,也可以使用具有其中帘线构件经由粘接剂(即,粘接层)而被覆有被覆树脂材料的结构的增强构件,并且该增强构件可以配置在轮胎骨架体上。在该情况下,优选的是,轮胎骨架体的马氏硬度(Martens hardness) (d1)、被覆树脂材料的马氏硬度(d2)、和粘接层的马氏硬度(d3)满足 $d1 \leq d2 < d3$ 的关系。通过将被覆树脂材料的马氏硬度设定为小于粘接层的马氏硬度且等于或大于轮胎骨架体的马氏硬度,有效地缓和构成轮胎骨架体的树脂材料与帘线构件之间的刚性差。结果,轮胎的耐久性可以进一步改善。

[0167] [轮胎的构成]

[0168] 现在将会参考附图说明根据本实施方案的轮胎的一个实施方案。这里要注意的是,具有相同的功能和效果的构件在全部附图中可以用相同的附图标记指定,并且在此情况下,可以省略附图标记的描述。

[0169] 图1A为说明根据第一实施方案的轮胎10的一部分的截面的透视图。图1B为根据第一实施方案的轮胎10的安装至轮辋上的胎圈部的截面图。如图1A中示出的,轮胎10具有与传统且通常使用的橡胶制充气轮胎基本上相同的截面形状。如图1A中示出的,轮胎10包括由以下组成的胎身17:与图1B中示出的轮辋20的胎圈座21和轮辋凸缘22各自接触的一对胎圈部12;从各个胎圈部12向轮胎径向外侧延伸的胎侧部14;和连接一个胎侧部14的轮胎径向外侧端和另一个胎侧部14的轮胎径向外侧端的胎冠部16(即,外周部)。

[0170] 胎身17对应于轮胎骨架体,且由上述的树脂材料形成。第一实施方案中,胎身17整个地由上述的树脂材料形成;然而,本公开不限于该构成。以与传统且通常使用的橡胶制充气轮胎相同的方式,不同的树脂材料可以用于胎身17的各部位(例如,胎侧部14、胎冠部16和胎圈部12)。进一步,增强材料(例如,由高分子材料或金属制成的纤维、帘线、无纺布或织物等)可以埋设入胎身17的各部位中以增强胎身17的各部位。

[0171] 第一实施方案的胎身17通过以下形成:制备各自具有在将胎身17沿着圆周方向在胎面宽度上等分的状态下的形状的两个胎身半体(half section)(即,轮胎骨架片),随后将这两个胎身半体在轮胎赤道面处接合在一起。胎身17不限于通过接合两个构件(即,两个胎身半体)来形成,并且可以通过接合三个以上的构件来形成。

[0172] 胎身半体可以通过例如真空成形、加压成形、注射成形、或熔铸来制备。因此,与其中胎身由橡胶成形的传统情况相比,制造过程可以大幅地简化,并且可以缩短成形时间,这是因为不必进行硫化。

[0173] 第一实施方案中,以与传统且通常使用的充气轮胎相同的方式,将环状的胎圈芯18埋设入图1B中示出的胎圈部12中。第一实施方案中,钢丝帘线用作胎圈芯18;然而,也可使用有机纤维帘线、树脂被覆的有机纤维帘线、或硬质树脂帘线等。这里要注意的是,可以省略胎圈芯18,只要确保胎圈部12的刚性并且胎圈部12良好地与轮辋20嵌合即可。

[0174] 第一实施方案中,由具有与构成胎身17的树脂材料相比更优异的密封性的材料构成的环状密封层24形成于各胎圈部12的接触轮辋20的部分上或至少形成于各胎圈部12的接触轮辋20的轮辋凸缘22的部分上。密封层24也可以形成于其中胎身17的各胎圈部12与胎圈座21接触的部分中。可以省略密封层24,只要构成胎身17的树脂材料单独可以确保与轮辋20的密封性即可。具有与构成胎身17的树脂材料相比更优异的密封性的材料的实例包括:与构成胎身17的树脂材料相比更软的材料,例如橡胶;以及与树脂材料相比更软的热塑性树脂和热塑性弹性体。

[0175] 如图1A中示出的,在胎冠部16中,具有与构成胎身17的树脂材料相比更高的刚性的增强帘线26沿着胎身17的圆周方向卷绕。在沿着胎身17的轴向截取的截面图中,将增强帘线26在其至少一部分埋设入胎冠部16中的情况下螺旋地卷绕,并且形成增强帘线层28。在增强帘线层28的轮胎径向外周侧上,配置由具有与构成胎身17的树脂材料相比更优异的耐摩耗性的材料例如橡胶构成的胎面30。

[0176] 第一实施方案中,如图2中示出的,增强帘线26处于其中如钢丝帘线等金属构件26A用被覆树脂材料27被覆的状态(即,被覆帘线构件)。第一实施方案中,与构成胎身17的树脂材料相同的树脂材料用作被覆树脂材料27;然而,也可使用其他热塑性树脂或热塑性弹性体。增强帘线26和胎冠部16在它们彼此接触的那些部分处通过熔合、或使用粘接剂的粘接等的方法接合。增强帘线26可以为未被覆有被覆树脂材料27的钢丝帘线等。

[0177] 被覆树脂材料27的弹性模量优选设定在构成胎身17的树脂材料的弹性模量的0.1倍~10倍的范围内。当被覆树脂材料27的弹性模量为构成胎身17的树脂材料的弹性模量的10倍以下时,防止胎冠部过硬,以致轮胎可以容易地安装至轮辋。当被覆树脂材料27的弹性模量为构成胎身17的树脂材料的弹性模量的0.1倍以上时,因为构成增强帘线层28的树脂不过软,得到优异的带束部面内剪切刚性,并且转弯力改善。

[0178] 第一实施方案中,如图2中示出的,增强帘线26具有大致梯形的截面形状。在以下说明中,增强帘线26的上表面(即,轮胎径向外侧的面)由附图标记26U表示,并且增强帘线26的下表面(即,轮胎径向内侧的面)由附图标记26D表示。进一步,第一实施方案中,增强帘线26构成为具有大致梯形的截面形状;然而,本公开不限于该构成。除了其中截面宽度从下表面26D侧(即,轮胎径向内侧)向上表面26U侧(即,轮胎径向外侧)增加的形状以外,增强帘线26可以采取任意的形状。

[0179] 如图2中示出的,因为增强帘线26沿圆周方向以间隔配置,所以间隙28A形成在相邻的增强帘线26之间。因此,将增强帘线层28的外周面赋形为具有凹凸,并且其外周部由增强帘线层28构成的胎身17的外周面17S也赋形为具有凹凸。

[0180] 在胎身17的外周面17S(包括上述的凹凸)上,形成微细地粗糙化的凹凸96,并且经由接合剂在其上接合缓冲橡胶29。缓冲橡胶29以在与增强帘线26的接触面处填充粗糙化的凹凸96这样的方式流动。

[0181] 在缓冲橡胶29上(即,在轮胎外周面侧),接合上述的胎面30。在胎面30的与路面接触的表面上,以与传统的橡胶制充气轮胎相同的方式形成由多个沟槽构成的胎面花纹(未示出)。

[0182] [轮胎的制造方法]

[0183] 接下来,将会使用上述的根据第一实施方案的轮胎的制造方法作为实例来说明本实施方案的轮胎的制造方法。

[0184] (胎身成形步骤)

[0185] 首先,胎身半体通过注射成形等成形(成形步骤)。例如,通过在该成形步骤中调节树脂材料的温度,例如在注射成形的情况下料筒温度或模具温度等,包含于胎身中的热塑性弹性体的非结晶部的厚度La、长周期L、取向度f、和结晶度Xc等可以控制在上述各个范围内。

[0186] 料筒温度优选在240℃~290℃的范围内,更优选在240℃~260℃的范围内,又更

优选在240℃～245℃的范围内。

[0187] 进一步，模具温度优选在50℃～110℃的范围内，更优选在50℃～80℃的范围内，又更优选在50℃～55℃的范围内。

[0188] 热塑性弹性体的非结晶部的厚度La、长周期L、取向度f、和结晶度Xc等的控制认为是受在成形步骤中的树脂材料的冷却速度和冷却时间的调节影响。因此，冷却速度优选在140℃/秒～240℃/秒的范围内，更优选在140℃/秒～230℃/秒的范围内。冷却时间(即，将树脂材料冷却至模具温度所需要的时间)优选在1秒～5秒的范围内，更优选在1秒～1.5秒的范围内。

[0189] 接下来，将成形步骤中得到的环状的胎身半体彼此面对地对准，且在轮胎赤道面处接合以形成胎身(接合步骤)。胎身不限于通过接合两个构件来形成，并且可以通过接合三个以上的构件来形成。

[0190] 现在将会说明接合。首先，将各自由薄金属支承环支承的胎身半体彼此面对地对准。随后，以与胎身半体的对接部的外周面接触的方式来设置接合模具。以在预定的压力下加压胎身半体的接合部(即，对接部)周边的方式构成接合模具。然后，在不低于构成胎身的树脂材料的熔点的温度下加压胎身半体的接合部的周边，由此接合部熔融，并且胎身半体熔合一体化，结果形成胎身17。

[0191] 胎身17的非结晶部的厚度La、长周期L、取向度f、和结晶度Xc等还可以通过例如在该接合步骤中调节树脂材料的温度如接合模具的温度而控制在上述各个范围内。

[0192] 在第一实施方案的制造方法中，将胎身半体的接合部使用接合模具来加热；然而，本公开不限于该模式。胎身半体可以通过以下接合在一起：例如，使用分开配置的高频加热器等来加热接合部；或者预先借助热风或用红外线照射等来使接合部软化或熔融，随后使用接合模具对于接合部施加压力。

[0193] (增强帘线构件卷绕步骤)

[0194] 接下来，将会参考图3说明将增强帘线26卷绕在胎身17上的步骤。图3为用于解释使用帘线加热装置和辊来使增强帘线26埋设入胎身17的胎冠部中的操作的图。

[0195] 图3中，帘线供给设备56包括：其上卷绕了增强帘线26的卷轴58；在卷轴58的帘线输送方向下游侧配置的帘线加热装置59；在增强帘线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的增强帘线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可以用作由金属制成的冷却辊。

[0196] 第一实施方案中，处理第一辊60的表面或第二辊64的表面(例如，用氟树脂涂布)，以抑制熔融或软化的被覆树脂材料27的附着。然而，本公开不限于该模式，辊本身可以由被覆树脂材料27难以附着的材料形成。第一实施方案中，帘线供给设备56具有第一辊60和第二辊64的两个辊；然而，本公开不限于该模式，并且帘线供给设备56可以具有这些辊中的仅之一。

[0197] 帘线加热装置59包括产生热空气流的加热器70和风扇72。帘线加热装置59进一步包括：其中增强帘线26经过供给了热空气流的内部空间的加热箱74；和排出由此加热的增强帘线26的排出口76。

[0198] 该步骤中，首先，升高帘线加热装置59的加热器70的温度，并且将由加热器70加热

的周围空气使用由风扇72的旋转产生的空气流输送至加热箱74。然后,将从卷轴58抽出的增强帘线26传送至其内部空间已由热空气流加热的加热箱74中,因此加热增强帘线26。以使增强帘线26的被覆树脂材料27成为熔融或软化的状态的方式设定加热温度。

[0199] 将由此加热的增强帘线26经过排出口76,并且在恒定张力下螺旋地卷绕在沿图3中示出的箭头R的方向旋转的胎身17的胎冠部16的外周面上。该过程中,使增强帘线26的下表面26D与胎冠部16的外周面接触。在通过加热而熔融或软化的状态下的被覆树脂材料27在胎冠部16的外周面上展开,由此增强帘线26熔融粘接至胎冠部16的外周面上。结果,胎冠部16和增强帘线26之间的接合强度改善。

[0200] 第一实施方案中,将增强帘线26以上述方式接合至胎冠部16的外周面上;然而,本公开不限于该模式,并且也可以通过其他方法进行接合。例如,可以以增强帘线26部分或整个地埋设入胎冠部16中的方式进行接合。

[0201] (粗糙化处理步骤)

[0202] 随后,使用在附图中未示出的喷砂设备,将喷砂磨料在使胎身17旋转的情况下以高速度向胎身17的外周面17S喷射。所喷射的喷砂磨料与外周面17S碰撞,从而在外周面17S上形成算术平均粗糙度(Ra)为0.05mm以上的微细地粗糙化的凹凸96。通过以此方式在胎身17的外周面17S上形成微细地粗糙化的凹凸96,使外周面17S为亲水的,以致改善与下述的接合剂的润湿性。

[0203] (层叠步骤)

[0204] 接下来,将用于接合缓冲橡胶29的接合剂施涂至由此粗糙化的胎身17的外周面17S。接合剂没有特别限制,并且例如,可以使用三嗪硫醇系粘接剂、氯化橡胶系粘接剂、酚醛树脂系粘接剂、异氰酸酯系粘接剂、卤化橡胶系粘接剂或橡胶系粘接剂。接合剂优选为在缓冲橡胶29可以硫化的温度(例如,90℃~140℃)下反应的那种。

[0205] 然后,将未硫化状态下的缓冲橡胶29在已施涂了接合剂的外周面17S上卷绕一周,并且将例如橡胶粘剂组合物等接合剂进一步施涂至缓冲橡胶29上,之后将硫化或半硫化状态下的胎面橡胶30A在由此已施涂了接合剂的缓冲橡胶29上卷绕一周,由此得到生胎胎身。

[0206] (硫化步骤)

[0207] 接下来,将由此得到的生胎胎身在硫化罐或模具中硫化。该过程中,未硫化的缓冲橡胶29流进通过粗糙化处理已形成于胎身17的外周面17S上的粗糙化的凹凸96中。一旦完成硫化,则锚固效果通过已流进粗糙化的凹凸96中的缓冲橡胶29而呈现,并且胎身17和缓冲橡胶29之间的接合强度由此改善。换言之,胎身17和胎面30之间的接合强度借由缓冲橡胶29而改善。

[0208] 之后,上述密封层24使用粘接剂等粘接至胎身17的各胎圈部12,由此完成轮胎10。

[0209] 到目前为止,采取第一实施方案作为实例而说明了本公开的实施方案;然而,这些实施方案仅为实例,并且可以在不偏离本公开的精神的范围内在各种修改下实施本公开。不用说的是,本发明的权利范围不限于这些实施方案。对于适用于本公开的实施方案的详情,可以参考例如JP-A No. 2012-46025。

[0210] 如上所述,根据本公开,提供以下的轮胎。

[0211] <1>根据本公开的第一方面,提供一种轮胎,其包括由含有热塑性弹性体的树脂材料形成的轮胎骨架体,其中所述热塑性弹性体的通过小角X射线散射法测量的非结晶部的

厚度La在12.3nm～13.9nm的范围内。

[0212] <2>根据本公开的第二方面,提供根据第一方面的轮胎,其中所述热塑性弹性体的通过小角X射线散射法测量的长周期L在15.6nm～17.1nm的范围内。

[0213] <3>根据本公开的第三方面,提供根据第一或第二方面的轮胎,其中所述热塑性弹性体的通过小角X射线散射法测量的取向度f在-0.08～0.08的范围内。

[0214] <4>根据本公开的第四方面,提供根据第一～第三方面任一项的轮胎,其中所述热塑性弹性体为聚酯系热塑性弹性体。

[0215] 实施例

[0216] 现在将会通过其实施例更具体地说明本公开。然而,这里要注意的是,本公开不限于此。

[0217] [轮胎生产]

[0218] 作为实施例和比较例的轮胎,具有上述第一实施方案的构成的轮胎各自通过已知方法来生产。作为构成轮胎骨架体的树脂材料,使用其硬链段和软链段分别为聚酯和聚醚的聚酯系热塑性弹性体。

[0219] 关于实施例和比较例中的胎身半体的成形过程,如表1中所示设定注射成形时的料筒温度、模具温度、冷却速度和冷却时间。

[0220] 关于增强帘线的制备,首先,粘接层通过将热熔融的酸改性聚丙烯附着至平均直径为1.15mm的复丝(具体地,通过捻合5根平均直径为0.35mm的单丝(钢制,强度:280N,伸长率:3%)得到的捻合帘线)而形成。然后,将由此形成的粘接层用从挤出机挤出的聚酰胺系热塑性弹性体(商品名"XPA9055",由Ube Industries,Ltd.制造)被覆,并且将所得物随后冷却,由此制备了增强帘线。

[0221] • 非结晶部的厚度La、长周期L、取向度f、和结晶度Xc的测量

[0222] 使用从由此生产的各轮胎的胎身制备的样品,热塑性弹性体的非结晶部的厚度La、长周期L、和取向度f通过小角X射线散射法测量。另外,结晶度Xc通过广角X射线散射法测量。

[0223] 作为测量设备,采用由Rigaku Corporation制造的NANO-VIEWER(商品名),并且测量条件如下调节。

[0224] - 测量条件 -

[0225] • 室温下测量

[0226] • X射线照射时间:30分钟

[0227] 测量结果在表1中示出。

[0228] [耐久性的评价]

[0229] 在实施例和比较例中生产的各轮胎的耐久性依照下述的耐龟裂扩展性试验(龟裂生长速度DC/DN的测量)和BF转鼓试验来评价。其结果在表1中示出。

[0230] - 耐龟裂扩展性试验(龟裂生长速度DC/DN的测量) -

[0231] JIS K6251:1993中规定的哑铃状试验片(No.7试验片)从由上述生产的各轮胎的胎身制备的样品来制备。

[0232] 在由此得到的试验片上制作0.5mm的预制裂纹,并且使用由Shimadzu Corporation制造的电磁式SERVOPULSER来测量龟裂生长速度DC/DN[mm/回(cycle)]。测量

条件如下设定:温度=40°C,应变=3%,频率=17Hz。值越大表明耐龟裂扩展性越优异。

[0233] -BF转鼓试验-

[0234] 通过上述的方法生产尺寸为195/65R15的试验轮胎,并且在将该试验轮胎的内压在 $25\pm2^{\circ}\text{C}$ 的室内调整为 $3.0\text{kg/cm}^2$ 之后,将该试验轮胎放置24小时。然后,再次调整气压,并且之后向轮胎施加540kg的载荷,使得轮胎在直径约3m的转鼓上以60km/h的速度行驶20,000km的距离,并基于以下标准来评价。认为"A"或"B"的评价结果表明轮胎适宜于使用。

[0235] "A":在行驶完成后,未观察到例如裂纹等外伤。

[0236] "B":行驶完成,并且观察到对于行驶不造成任何问题的例如裂纹等外伤。

[0237] "C":行驶不能完成,或观察到对于行驶造成问题的例如裂纹等外伤。

[0238] 表1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2
树脂材料种类	TPC	TPC	TPC	TPC	TPC	TPC	TPC	TPC
树脂材料型号	HYTREL 5557	HYTREL 5557	HYTREL 5557	HYTREL 5557	HYTREL 5557	HYTREL 5557/ HYTREL 4767N (=25/75)	HYTREL 5557	HYTREL 5557
料筒温度 [°C]	240	290	280	240	280	240	235	285
模具温度 [°C]	100	50	50	50	100	110	50	100
冷却时间 [秒]	1	1	1	1	1	1	1	1
冷却速度 [°C/秒]	140	240	230	190	180	130	185	185
非结晶部的 厚度La[nm]	13.4	12.8	13.0	13.7	12.5	13.2	14.0	12.2
长周期L [nm]	16.7	16.1	16.2	17.0	15.8	16.4	17.2	15.5
取向度f	-0.001	-0.01	-0.002	-0.05	-0.08	0.001	0.08	0.075
结晶度Xc [%]	12	25	20	28	28	13	30	30
DC/DN [回]	$9.3 \times 10^6$	$6.0 \times 10^6$	$7.3 \times 10^6$	$4.3 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	$8.8 \times 10^6$	$1.5 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$
BF转鼓试验	A	A	A	B	B	A	C	C

[0240] 表1中示出的热塑性弹性体的详情如下。

[0241] • HYTREL 5557(聚酯系热塑性弹性体,由DuPont-Toray Co.,Ltd.制造,结晶温度: $163^{\circ}\text{C}$ )

[0242] • HYTREL 4767N(聚酯系热塑性弹性体,由DuPont-Toray Co.,Ltd.制造,结晶温度: $155^{\circ}\text{C}$ )

[0243] 这里要注意的是,实施例6中,HYTREL 5557和HYTREL 4767N以按质量比计的比例“25/75”混合。

[0244] 如表1中所示的,可见的是,具有使用非结晶部的厚度La在12.3nm~13.9nm的范围内的热塑性弹性体形成的胎身的实施例的轮胎与具有使用非结晶部的厚度La在上述范围之外的热塑性弹性体形成的胎身的比较例的轮胎相比,展现更优异的耐久性。

[0245] 日本专利申请No.2017-082200的公开作为参考以其整体并入本文中。

[0246] 本说明书中提及的所有出版物,专利申请以及技术标准以与各个单独的出版物,专利申请,或技术标准具体地和单独地表示为作为参考而引入的相同程度作为参考并入本文中。

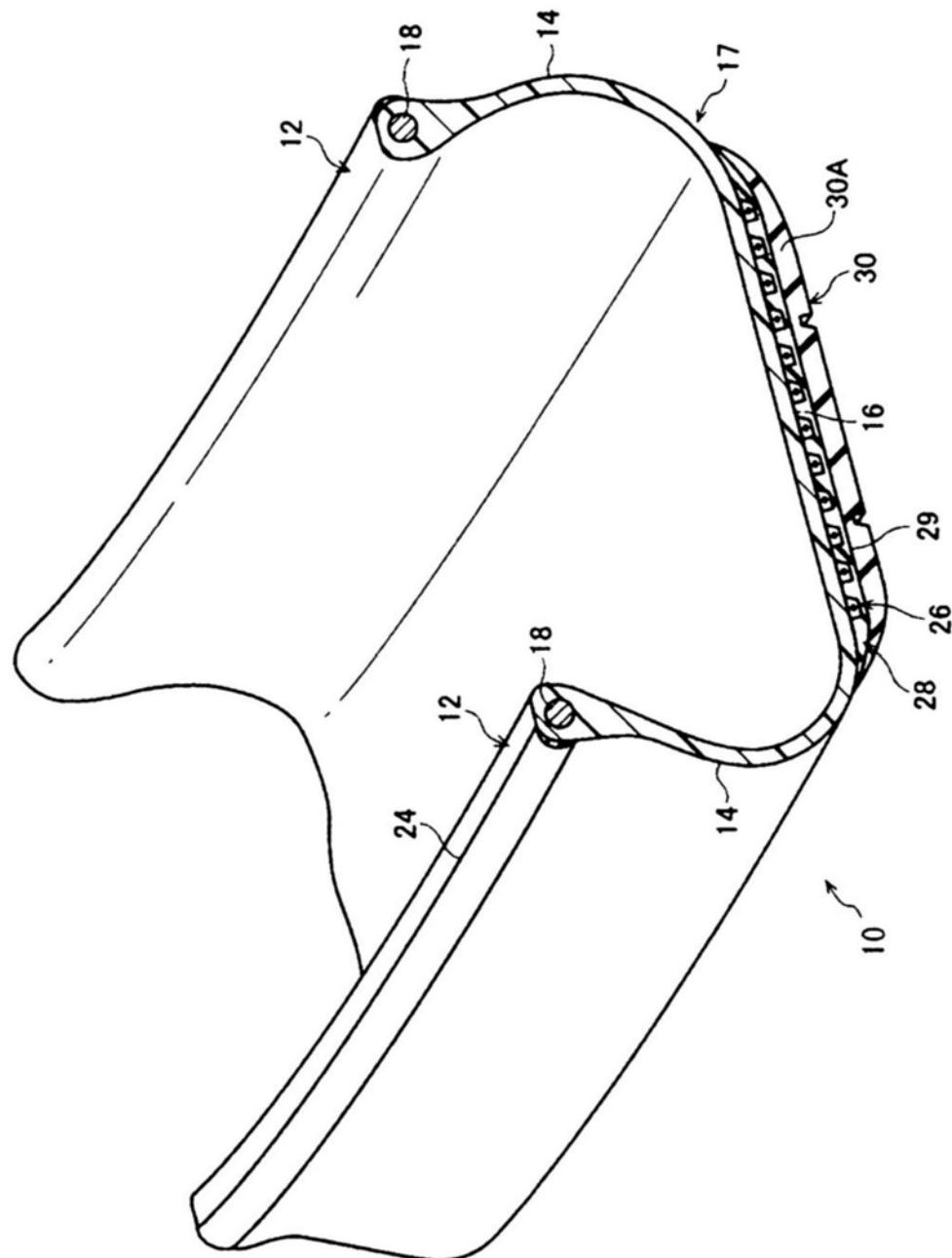


图1A

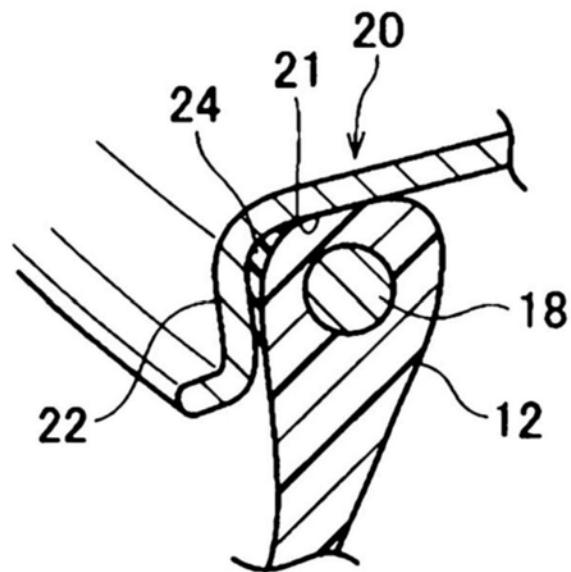


图1B

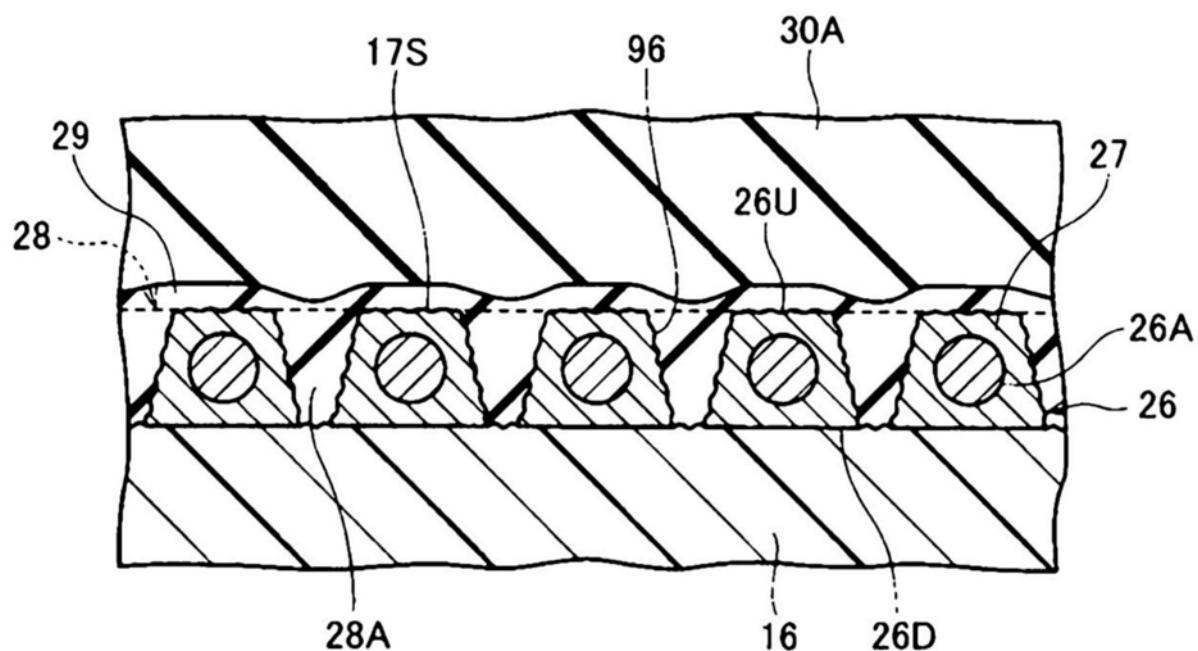


图2

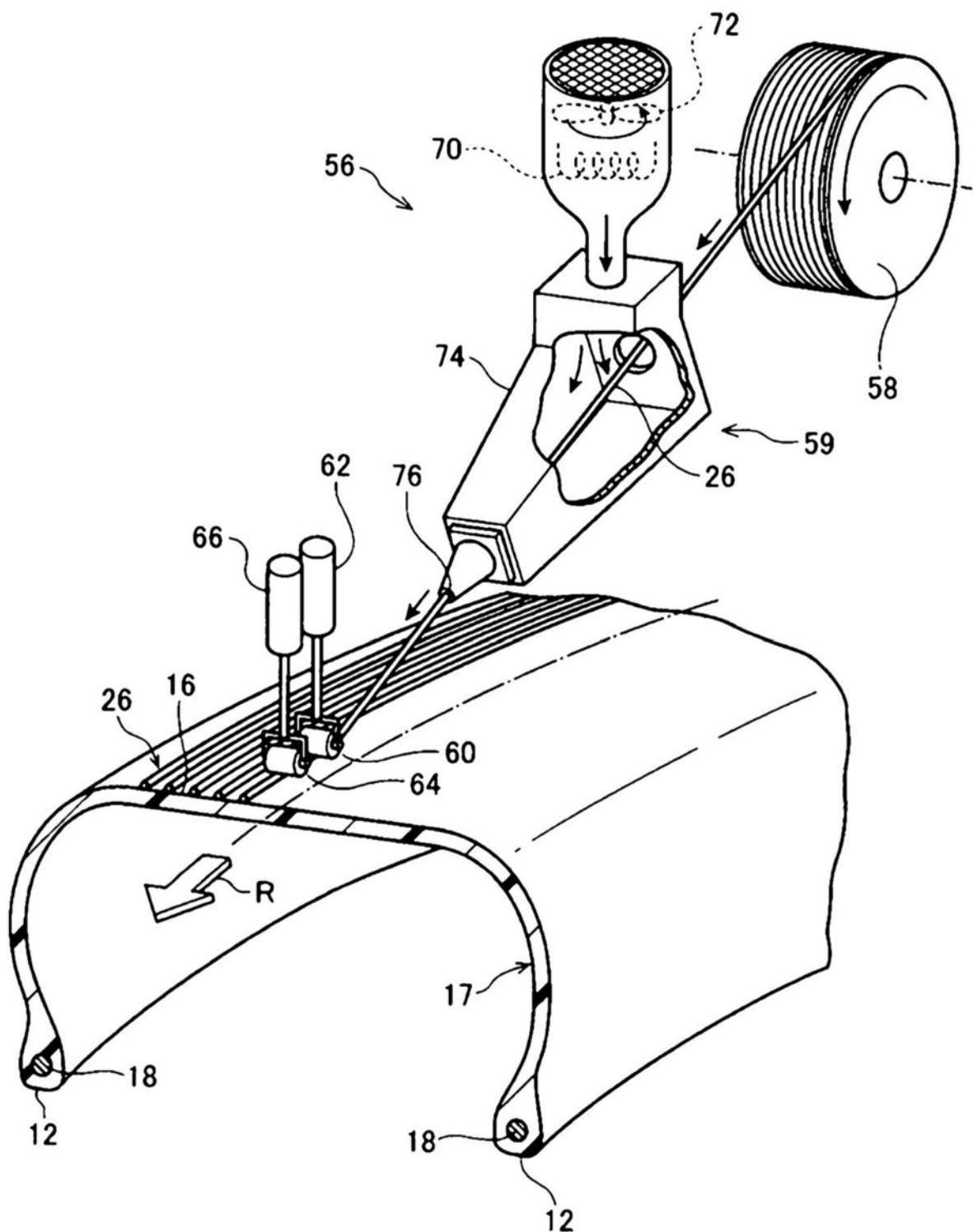


图3