

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6785196号
(P6785196)

(45) 発行日 令和2年11月18日 (2020. 11. 18)

(24) 登録日 令和2年10月28日 (2020. 10. 28)

(51) Int. Cl.	F I
B60C 9/00 (2006.01)	B60C 9/00 K
B60C 9/22 (2006.01)	B60C 9/22 A
B60C 5/01 (2006.01)	B60C 5/01 A
B60C 15/04 (2006.01)	B60C 15/04 G
C09J 7/00 (2018.01)	C09J 7/00

請求項の数 10 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-118905 (P2017-118905)	(73) 特許権者	000005278
(22) 出願日	平成29年6月16日 (2017. 6. 16)		株式会社ブリヂストン
(65) 公開番号	特開2019-1362 (P2019-1362A)		東京都中央区京橋三丁目1番1号
(43) 公開日	平成31年1月10日 (2019. 1. 10)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	令和1年12月20日 (2019. 12. 20)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	中北 行紀
			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
		(72) 発明者	筆本 啓之
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用樹脂金属複合部材、及びタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【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スチレン系エラストマーを含有する不連続相とを有し、

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、
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】

前記スチレン系エラストマーにおけるスチレン比率は10質量%以上45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】

前記スチレン系エラストマーは、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-イソブチレン共重合体、及びスチレン-エチレン-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

10

20

イヤ用樹脂金属複合部材。

【請求項 5】

前記スチレン系エラストマーは、スチレン - エチレン - ブチレン共重合体、スチレン - エチレン - プロピレン共重合体、スチレン - イソブチレン共重合体、及びスチレン - エチレン - イソプレン共重合体から選択される少なくとも 1 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 6】

前記スチレン系エラストマーは極性官能基を有する請求項 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】

前記スチレン系エラストマーは、ブロック共重合体及びランダム共重合体の少なくとも一方を含む請求項 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。

【請求項 8】

弾性材料を含む環状のタイヤ骨格体と、
請求項 1 ~ 請求項 7 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 9】

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 8 に記載のタイヤ。

【請求項 10】

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 8 に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2012-046025号公報

【特許文献2】国際公開第2012/104281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。

10

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】

本発明は、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】

前記課題は、以下の本発明により解決される。

< 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スチレン系エラストマーを含有する不連続相とを有し、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、タイヤ用樹脂金属複合部材。

20

< 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 > 前記スチレン系エラストマーにおけるスチレン比率は10質量%以上45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 > 前記スチレン系エラストマーは、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-イソブチレン共重合体、及びスチレン-エチレン-イソブ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。

30

< 5 > 前記スチレン系エラストマーは、スチレン-エチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-イソブチレン共重合体、及びスチレン-エチレン-イソブレン共重合体から選択される少なくとも1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。

< 6 > 前記スチレン系エラストマーは極性官能基を有する< 1 >～< 5 >のいずれか1に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。

40

< 7 > 前記スチレン系エラストマーは、ブロック共重合体及びランダム共重合体の少なくとも一方を含む< 1 >～< 6 >のいずれか1に記載のタイヤ用樹脂金属複合部材。

< 8 > 弾性材料を含む環状のタイヤ骨格体と、< 1 >～< 7 >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。

< 9 > 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< 8 >に記載のタイヤ。

< 10 > 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< 8 >に記載のタイヤ。

【発明の効果】

【0010】

50

本発明によれば、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】本発明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】リムに装着したビード部の断面図である。

【図2】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】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。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明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。

20

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。

30

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 - 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。

40

【0015】

<タイヤ用樹脂金属複合部材>

本発明の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スチレン系エラストマーを含有する不連続相とを有し、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。

【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

50

ドや、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や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スチレン系エラストマーを含有する不連続相とを有する構成とし、接着層全体に対する前記連続相の割合を60質量%以上93質量%以下とすることで、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）をもたらし基を表す。

本発明では、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スチレン系エラストマーを含むことで、ポリエステル系熱可塑性エラストマーのみからなる接着層に比べ、接着層全体が適度に柔らかく、柔軟になり、応力追従性が向上し、接着耐久性がさらに向上する。加えて、接着層がスチレン系エラストマーを含むことで、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や剥がれ等）が抑制され、湿熱耐久性が向上する。

さらに、接着層全体に対する連続相の割合が前記範囲であるため、接着層全体の適度な弾性率が得られることに加え、連続相による金属部材との高い接着性と、不連続相による高い湿熱耐久性と、の高度な両立がなされるものと考えられる。

【0021】

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。

【0022】

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。

【0023】

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。

【0024】

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。

10

【0025】

〔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。

本発明における金属部材としては、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。

20

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。

【0026】

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。

【0027】

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～300000MPa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。

30

【0028】

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。

【0029】

〔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スチレン系エラストマーを含有する不連続相とを有する。

40

そして、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。

【0030】

<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。

50

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。

【0031】

(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($-NCO$)、ヒドロキシ基($-OH$)、イミノ基($=NH$)、シラノール基($-SiOH$)等が挙げられる。

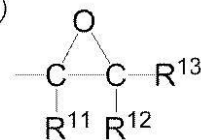
なお、上記「無水物基」とは、2つのカルボキシ基から H_2O が取れた無水物状の基(下記(2-1)に示す無水物状の基、なお R^{21} は単結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基(例えばアルキル基)を表す。)を指す。下記(2-1)に示す無水物基は、 H_2O が与えられることで下記(2-2)に示す状態、つまり2つのカルボキシ基を有する状態となる。

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。

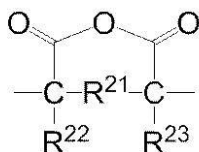
【0032】

【化1】

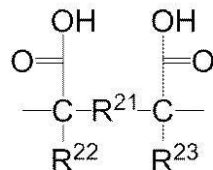
(1)



(2-1)



(2-2)



【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

10

20

30

40

50

(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。

【0036】

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熔融物を、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。

10

【0037】

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、末端官能基や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位や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位に多く結合しているものと推定される。

【0038】

20

(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。

【0039】

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。

【0040】

30

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-プロピレンエーテル)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。本発明において、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。

40

【0041】

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、ii)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iii)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。

【0042】

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、ポリエステルの原料、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。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

50

、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。

【0043】

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、ポリエステルの原料、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、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やジエチルエステル等が用いられる。好ましいものは、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である。

10

【0044】

また、上記の成分以外に3官能性のトリオールや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く、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、三菱化学株式会社製「プリマロイ」、東洋紡績株式会社製「ペルブレン」、東レ・デュポン株式会社製「ハイトレル」等が挙げられる。

20

【0045】

(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、プ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-ビスシクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、ビスシクロ[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。これらの不飽和結合を有する化合物は、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や、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。この不飽和結合を有する化合物は有機溶剤等に溶解して加えることもできる。

30

40

【0046】

(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-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

50

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氧化物、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、及び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や、不飽和カルボン酸又はその誘導体の種類や、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。

10

【0047】

(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)ラジカル発生剤以外の炭素-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。

20

【0048】

(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。

【0049】

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。

30

[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。]

40

【0050】

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 μ 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

50

ステル系エラストマーの場合は、 872 cm^{-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。

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

【0051】

(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、十分な変性の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や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)、前記付加的配合材料(任意成分)として挙げた、その他の配合剤を、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)の熱劣化分解や成分(C)の半減期温度を考慮し、 $100\sim 300$ の範囲が好ましく、より好ましくは $120\sim 280$ の範囲、特に好ましくは $150\sim 250$ 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、成分(A)～成分(D)の内の一部を混練した後、付加的な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。

【0052】

(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が得られる。

なお、極性基含有TPCの融点は、示差走査熱量測定(Differential s

10

20

30

40

50

canning 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 インストルメント (株) の「DSC Q100」を用いて、掃引速度 10 /min で行うことができる。

【0053】

(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。

【0054】

<不連続相>

不連続相は、スチレン系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、不連続相全体に対するスチレン系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、不連続相は、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。スチレン系エラストマーを2種以上含有する場合、上記含有量は、前記2種以上のスチレン系エラストマーの合計含有量を意味する。

【0055】

(スチレン系エラストマー)

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。

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。

【0056】

スチレン系エラストマーとしては、不飽和型スチレン系エラストマー及び飽和型スチレン系エラストマーが挙げられる。

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 - ブタジエン共重合体 (例えば、スチレン - ブタジエンランダム共重合体、ポリスチレン - ポリブタジエン - ポリスチレンブロック共重合体 (SBS) 等) ; スチレン - イソプレン共重合体 (例えば、スチレン - イソプレンランダム共重合体、ポリスチレン - ポリイソプレン - ポリスチレンブロック共重合体 (SIS) 等) ; 等が挙げられる。

【0057】

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 - エチレン - ブチレン共重合体 (例えば、スチレン - エチレン - ブチレンランダム共重合体、ポリスチレン - ポリ (エチレン - ブチレン) - ポリスチレンブロック共重合体 (SEBS) 等) ; スチレン - エチレン - プロピレン共重合体 (例えば、スチレン - エチレン - プロピレンランダム共重合体、ポリスチレン - ポリ (エチレン - プロピレン) ブロック共重合体 (SEP) 、ポリスチレン - ポリ (エチレン - プロピレン) - ポリスチレンブロック共重合体 (SEPS) 、ポリスチレン - ポリ (エチレン - エチレン - プロピレン) - ポリスチレンブロック共重合体 (SEEPS) 等) ; スチレン - イソブチレン共重合体 (例えば、スチレン - イソブチレンランダム共重合体、ポリスチレン - ポリイソブチレンブロック共重合体 (SIB) 、

ポリスチレン - ポリイソブチレン - ポリスチレンブロック共重合体 (SIBS) 等; スチレン - エチレン - イソプレン共重合体 (例えば、スチレン - エチレン - イソプレンランダム共重合体、ポリスチレン - ポリ (エチレン - イソプレン) - ポリスチレンブロック共重合体 (SIPS) 等); 等が挙げられる。

【0058】

なお、前記飽和型スチレン系エラストマーは、前記不飽和型スチレン系エラストマーを水添したものであってもよい。すなわち、前記飽和型スチレン系エラストマーは、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であり、不飽和結合が残っていてもよい。例えば、前記スチレン - エチレン - ブチレン共重合体は、スチレン - ブタジエン共重合体を水添したものであってもよく、ブタジエン成分を含む (すなわち、不飽和結合を含む) ものであってもよい。

10

【0059】

不連続相は、不飽和型スチレン系エラストマーを含んでもよく、飽和型スチレン系エラストマーを含んでもよい。また、不連続相は、不飽和型スチレン系エラストマー及び飽和型スチレン系エラストマーの両方を含んでもよい。

なお、不連続相に含まれる飽和型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 $80\text{ ppm} \sim 145\text{ ppm}$ 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。

20

【0060】

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、7質量%以上60質量%以下が好ましく、10質量%以上45質量%以下がより好ましい。

スチレン比率が上記範囲であることにより、上記範囲よりも低い場合に比べて接着層の水バリア性が向上し、上記範囲よりも高い場合に比べて、接着層の柔軟性が得られ、接着耐久性が向上する。

30

【0061】

なお、不連続相がスチレン系エラストマーを2種以上含有する場合、上記スチレン比率は、上記2種以上のスチレン系エラストマー全体におけるスチレン比率を意味する。すなわち、上記スチレン比率は、各スチレン系エラストマーにおけるスチレン比率及び含有量を考慮して求められる値であり、上記2種以上のスチレン系エラストマー全体に含まれるスチレン成分の含有量を意味する。

また、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 $5.5\text{ ppm} \sim 6.5\text{ ppm}$ 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。

40

【0062】

スチレン系エラストマーは、極性官能基を有してもよい。極性官能基としては、前記ポリエステル系熱可塑性エラストマーが有する極性官能基と同様の基が挙げられる。

不連続相が極性官能基を有するスチレン系エラストマーを含有することで、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エラストマーとの高い親和性により、連続相と不連続相とのなじみがよくなり、接着耐久性が向上する。

特に、連続相のポリエステル系熱可塑性エラストマーがカルボキシ基を有する場合、連続相と不連続相との親和性向上に伴う接着耐久性向上の観点から、スチレン系エラストマーが有する極性官能基は、エポキシ基、アミノ基が好ましく、エポキシ基がより好ましい。

50

【0063】

不連続相は、スチレン系エラストマーとして、極性官能基を有するスチレン系エラストマー及び極性官能基を有さないスチレン系エラストマー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。

極性官能基としてエポキシ基を有するスチレン系エラストマーが不連続相に含有される場合、不連続相全体に対するエポキシ当量（すなわち、1モルの前記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、 8000 g / eq 以上 42000 g / eq 以下が挙げられ、 9000 g / eq 以上 30000 g / eq 以下が好ましく、 9500 g / eq 以上 25000 g / eq 以下がより好ましい。

上記エポキシ当量は、JIS K 7236：2001に準拠した方法により求められる。

10

【0064】

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。

20

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°C 、流速： 1 ml / 分 で、FT-IR検出器を用いて重量平均分子量及び数平均分子量を求める。

【0065】

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。つまり、不連続相は、スチレン系エラストマーとして、ブロック共重合体であるスチレン系エラストマー及びランダム共重合体であるスチレン系エラストマー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。

30

不連続相がブロック共重合体であるスチレン系エラストマーを含有することで、接着層の水バリア性が向上し、タイヤ用樹脂金属複合部材の湿熱耐久性が向上する。

【0066】

ブロック共重合体である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。

40

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。

【0067】

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、 $5000 \sim 500000$ が好ましく、 $10000 \sim 200000$ 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、 $5000 \sim 1000000$ が好ましく、 $10000 \sim 800000$ がより好ましく、 $30000 \sim 500000$ が更に好ましい。

【0068】

ブロック共重合体である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

50

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、ランダマイザー等の試薬を用いる方法が挙げられる。

【0069】

また、極性官能基を有するスチレン系エラストマーは、例えば、未変性のスチレン系エラストマーに極性官能基を導入することで得られる。具体的には、例えば極性官能基としてエポキシ基を有するスチレン系エラストマーの場合、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ことで得られる。上記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サイド、クメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類；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。

10

【0070】

（その他の成分）

不連続相は、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、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。

【0071】

< 接着層の特性 >

20

前記の通り、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%以下であり、65質量%以上90質量%以下が好ましく、70質量%以上87質量%以下がより好ましく、70質量%以上85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。

【0072】

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。

30

【0073】

（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、接着層の形成条件や熱履歴（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。

40

接着層の引張弾性率は、例えば下限値は、1MPa以上が好ましく、20MPa以上がより好ましく、50MPa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との点に優れる。

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、1500MPa以下が好ましく、600MPa以下がより好ましく、400MPa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

50

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。

【0074】

・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。

【0075】

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。

【0076】

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。

【0077】

[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、成形成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。

【0078】

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。

【0079】

（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、 75 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。

【0080】

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

10

20

30

40

50

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。

【0081】

(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てもよい。

10

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。

【0082】

(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てもよい。

20

【0083】

- 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、
- 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。

【0084】

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。

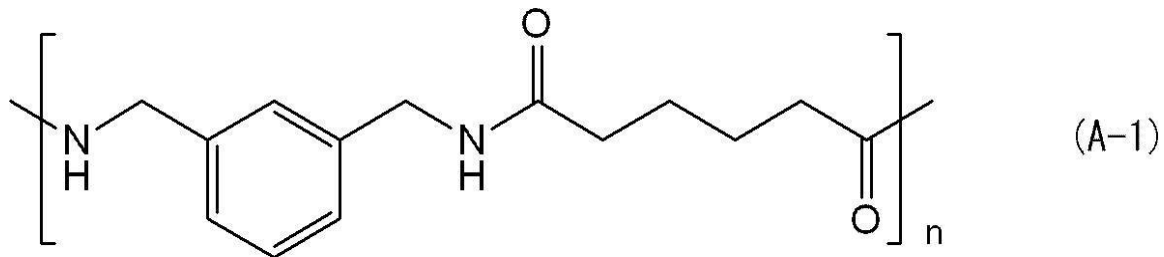
30

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。

40

【0085】

【化 2】



【 0 0 8 6 】

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。

【 0 0 8 7 】

- 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(- - 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。

【 0 0 8 8 】

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。

【 0 0 8 9 】

- オレフィン系熱可塑性樹脂 -

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 - - オレフィンランダム共重合体、プロピレン - - オレフィンブロック共重合体等が挙げられる。 - 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 - オレフィン等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

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

10

20

30

40

50

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。

【0091】

(物性)

・厚み

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

【0092】

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。

10

【0093】

・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 50MPa 以上 1000MPa 以下が挙げられ、乗り心地、走行性能の観点から 50MPa 以上 800MPa 以下が好ましく、 50MPa 以上 700MPa 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。

20

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。

【0094】

<タイヤ>

本発明のタイヤは、弾性材料を含む環状のタイヤ骨格体と、前述の本発明に係るタイヤ用樹脂金属複合部材と、を有する。

30

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、本発明のタイヤを構成するタイヤ骨格体について説明する。

【0095】

[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。

【0096】

(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、本発明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、 $50\text{質量}\%$ 以上が好ましく、 $90\text{質量}\%$ 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。

40

【0097】

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

50

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やジエン系共重合体ゴム及び特殊ゴムや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。

10

【0098】

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。

【0099】

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。

20

【0100】

(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、本発明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。

【0101】

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、タイヤ骨格体を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。

30

【0102】

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。

40

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て用いてもよい。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。

50

【 0 1 0 3 】

熱可塑性エラストマーとしては、例えば、J I S K 6 4 1 8 に規定されるポリアミド系熱可塑性エラストマー（T P A）、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー（T P S）、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー（T P U）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（T P O）、ポリエステル系熱可塑性エラストマー（T P E E）、熱可塑性ゴム架橋体（T P V）、若しくはその他の熱可塑性エラストマー（T P Z）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。

【 0 1 0 4 】

- 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（- C O N H - ）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、J I S K 6 4 1 8 : 2 0 0 7 に規定されるアミド系熱可塑性エラストマー（T P A）等や、特開 2 0 0 4 - 3 4 6 2 7 3 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。

【 0 1 0 5 】

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。

【 0 1 0 6 】

【化 3】

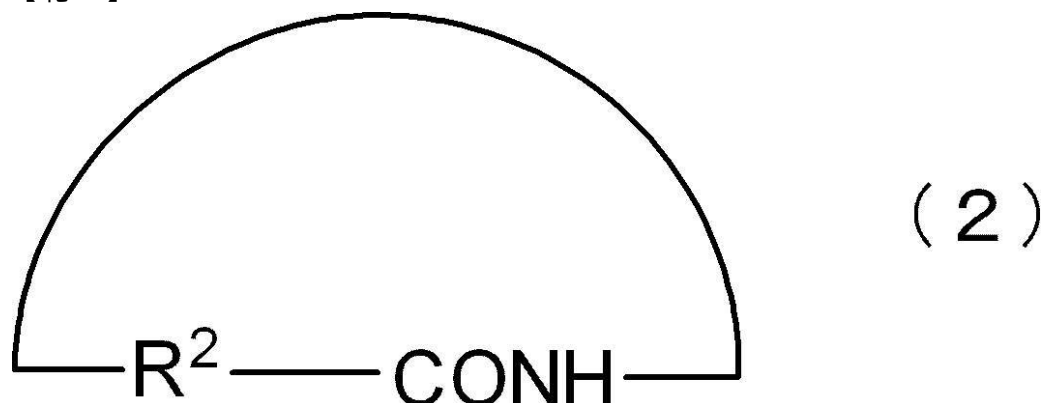


【 0 1 0 7 】

上記一般式（ 1 ）中、 R^1 は、炭素数 2 ～ 2 0 の炭化水素の分子鎖（例えば炭素数 2 ～ 2 0 のアルキレン基）を表す。

【 0 1 0 8 】

【化 4】



【 0 1 0 9 】

上記一般式（ 2 ）中、 R^2 は、炭素数 3 ～ 2 0 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。

【0110】

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、 α -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 α -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。

【0111】

α -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 α -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、 α -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、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の炭素数2～20の脂肪族ジアミン等のジアミン化合物を挙げることができる。

また、ジカルボン酸は、 $\text{HOOC}-(R^3)_m-\text{COOH}$ (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。

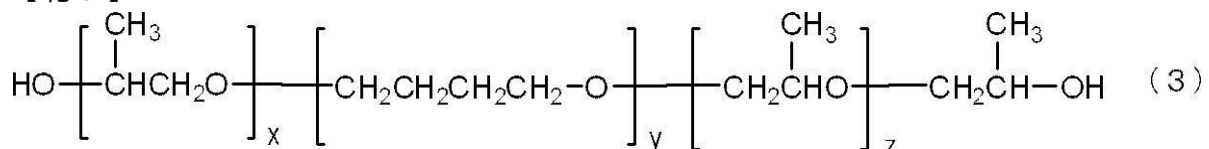
【0112】

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。

【0113】

【化5】



【0114】

10

20

30

40

50

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。

【0115】

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。

【0116】

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/A B A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/A B A型トリブロックポリエーテルの組合せがより好ましい。

【0117】

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、溶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。

【0118】

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。

【0119】

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「UBESTAXPA」シリーズ(例えば、XPA9063X1、XPA9055X1、XPA9048X2、XPA9048X1、XPA9040X1、XPA9040X2XP A9044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。

【0120】

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、熱可塑性樹脂や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。

【0121】

- 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。

【0122】

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。

【0123】

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、5000～50000が好ましく、10000～20000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、5000～100000が好ましく、10000～80000がより好ましく、30000～50000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。

【0124】

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－ブタジエン系共重合体〔SBS（ポリスチレン－ポリ（ブチレン）ブロック－ポリスチレン）、SEBS（ポリスチレン－ポリ（エチレン／ブチレン）ブロック－ポリスチレン）〕、スチレン－イソプレン共重合体（ポリスチレン－ポリイソプレンブロック－ポリスチレン）、スチレン－プロピレン系共重合体〔SEP（ポリスチレン－（エチレン／プロピレン）ブロック）、SEPS（ポリスチレン－ポリ（エチレン／プロピレン）ブロック－ポリスチレン）、SEEPS（ポリスチレン－ポリ（エチレン－エチレン／プロピレン）ブロック－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。

【0125】

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。

【0126】

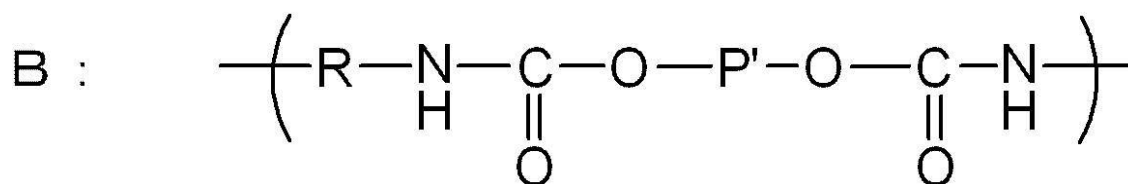
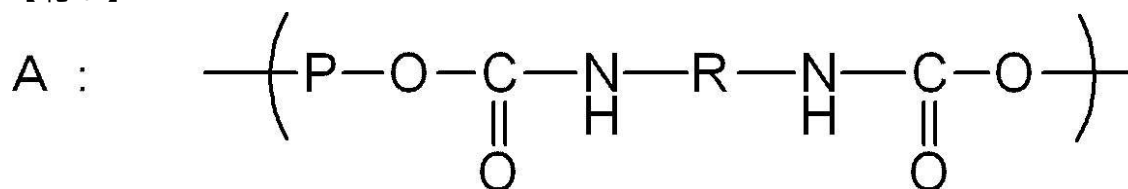
- ポリウレタン系熱可塑性エラストマー -

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 K6418：2007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。

【0127】

【化 6】



10

【 0 1 2 8 】

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。

【 0 1 2 9 】

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（ブチレンアジベート）ジオール、ポリ- -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。

20

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。

【 0 1 3 0 】

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。

30

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用いることができる。

【 0 1 3 1 】

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。

40

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

50

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。

10

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。

【 0 1 3 2 】

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。

20

【 0 1 3 3 】

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。

30

【 0 1 3 4 】

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。

40

【 0 1 3 5 】

- オレフィ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

50

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 - 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。

【0136】

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。

【0137】

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、50:50~95:15が好ましく、50:50~90:10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。

【 0 1 3 8 】

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く、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。

【 0 1 3 9 】

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、A 0 5 5 0 S、A 1 0 5 0 S、A 4 0 5 0 S、A 1 0 7 0 S、A 4 0 7 0 S、A 3 5 0 7 0 S、A 1 0 8 5 S、A 4 0 8 5 S、A 7 0 9 0、A 7 0 0 9 0、MH 7 0 0 7、MH 7 0 1 0、XM - 7 0 7 0、XM - 7 0 8 0、BL 4 0 0 0、BL 2 4 8 1、BL 3 1 1 0、BL 3 4 5 0、P - 0 2 7 5、P - 0 3 7 5、P - 0 7 7 5、P - 0 1 8 0、P - 0 2 8 0、P - 0 4 8 0、P - 0 6 8 0等）、三井・デュボンポリケミカル（株）製の「ニュクレル」シリーズ（例えば、AN 4 2 1 4 C、AN 4 2 2 5 C、AN 4 2 1 1 5 C、N 0 9 0 3 H C、N 0 9 0 8 C、AN 4 2 0 1 2 C、N 4 1 0、N 1 0 5 0 H、N 1 1 0 8 C、N 1 1 1 0 H、N 1 2 0 7 C、N 1 2 1 4、AN 4 2 2 1 C、N 1 5 2 5、N 1 5 6 0、N 0 2 0 0 H、AN 4 2 2 8 C、AN 4 2 1 3 C、N 0 3 5 C）等、「エルパロイAC」シリーズ（例えば、1 1 2 5 AC、1 2 0 9 AC、1 2 1 8 AC、1 6 0 9 AC、1 8 2 0 AC、1 9 1 3 AC、2 1 1 2 AC、2 1 1 6 AC、2 6 1 5 AC、2 7 1 5 AC、3 1 1 7 AC、3 4 2 7 AC、3 7 1 7 AC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 - 2 9 0 0 H、F - 3 9 0 0 H、E - 2 9 0 0、F - 3 9 0 0、J - 5 9 0 0、E - 2 9 1 0、F - 3 9 1 0、J - 5 9 1 0、E - 2 7 1 0、F - 3 7 1 0、J - 5 9 1 0、E - 2 7 4 0、F - 3 7 4 0、R 1 1 0 M P、R 1 1 0 E、T 3 1 0 E、M 1 4 2 E等）等も用いることができる。

【 0 1 4 0 】

- 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。

【 0 1 4 1 】

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-クオー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。

10

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。

【0142】

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。

20

脂肪族ポリエステルとしては、ポリ(-カプロラクトン)、ポリε-カプロラクトン、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(-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。

30

【0143】

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。

【0144】

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。

40

【0145】

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「ペルブレン」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

50

る。

【 0 1 4 6 】

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。

【 0 1 4 7 】

- 他の成分 -

弾性材料（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。

10

【 0 1 4 8 】

- 弾性材料の物性 -

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。

【 0 1 4 9 】

弾性材料（タイヤ骨格体）自体の J I S K 7 1 1 3 : 1 9 9 5 に規定される引張弾性率は、50 M P a ～ 1 0 0 0 M P a が好ましく、50 M P a ～ 8 0 0 M P a が更に好ましく、50 M P a ～ 7 0 0 M P a が特に好ましい。弾性材料の引張弾性率が、50 M P a ～ 1 0 0 0 M P a 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。

20

【 0 1 5 0 】

弾性材料（タイヤ骨格体）自体の J I S K 7 1 1 3 (1 9 9 5) に規定される引張強さは、通常、15 M P a ～ 7 0 M P a 程度であり、17 M P a ～ 6 0 M P a が好ましく、20 M P a ～ 5 5 M P a が更に好ましい。

【 0 1 5 1 】

弾性材料（タイヤ骨格体）自体の J I S K 7 1 1 3 (1 9 9 5) に規定される引張降伏強さは、5 M P a 以上が好ましく、5 M P a ～ 2 0 M P a が更に好ましく、5 M P a ～ 1 7 M P a が特に好ましい。弾性材料の引張降伏強さが、5 M P a 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。

30

【 0 1 5 2 】

弾性材料（タイヤ骨格体）自体の J I S K 7 1 1 3 (1 9 9 5) に規定される引張降伏伸びは、10 % 以上が好ましく、10 % ～ 7 0 % が更に好ましく、15 % ～ 6 0 % 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。

【 0 1 5 3 】

弾性材料（タイヤ骨格体）自体の J I S K 7 1 1 3 (1 9 9 5) 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。

40

【 0 1 5 4 】

弾性材料（タイヤ骨格体）自体の I S O 7 5 - 2 又は A S T M D 6 4 8 に規定される荷重たわみ温度（0 . 4 5 M P a 荷重時）は、50 以上が好ましく、50 ～ 1 5 0 が更に好ましく、50 ～ 1 3 0 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。

【 0 1 5 5 】

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

50

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。

【0156】

<タイヤの構造>

以下、図面に従って、本発明の実施形態に係るタイヤについて説明する。

【0157】

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。

【0158】

（第一の実施形態）

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

図1A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1Bは、リムに装着したビード部の断面図である。図1A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。

【0159】

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。

【0160】

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）17A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。

【0161】

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と接触する部分や、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。

【0162】

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。

【0163】

本発明の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17Aは左右対称形状、即ち、一方のタイヤ骨格体半体17A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17Aを成形する金型が1種類で済むというメリットがある。

【0164】

なお、本発明の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

10

20

30

40

50

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（高分子材料や金属製の繊維、コード、不織布、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。

【0165】

本発明の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 が射出成形により形成されているが、これに限定されず、例えば、真空成形、圧空成形、メルトキャスト等により形成されていてもよい。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。

【0166】

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、前述の本発明に係る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 と接触する部分や、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。

【0167】

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や、これら樹脂とゴム若しく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、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、又はこれらエラストマー同士の組み合わせや、ゴムとのブレンド物等が挙げられる。

【0168】

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、前述の本発明に係る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（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。

【0169】

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。

【0170】

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。

【0171】

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。

【0172】

本発明の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。

【0173】

・樹脂金属複合部材26

ここで、本発明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。

【0174】

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 μ m～3200 μ mであるように配置されることが好ましく、600 μ m～2200 μ mであるように配置されることがより好ましく、800 μ m～1500 μ 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 μ 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 μ 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。

【0175】

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。

【 0 1 7 6 】

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。

式：金属部材間の平均距離 = {ベルト部の幅 - (金属部材の太さ × 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。

【 0 1 7 7 】

ついで、本発明の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いに向かい合わせる。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、上記接合部が溶融し、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。

【 0 1 7 8 】

[樹脂コード部材成形工程]

次に、樹脂コード部材を本発明に係る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及び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。

【 0 1 7 9 】

[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のシリンダ装置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。

【0180】

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。

10

【0181】

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。

20

【0182】

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。

30

【0183】

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、これを加硫缶や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。

【0184】

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。

【0185】

本発明の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、本発明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、予め熱風や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。

40

【0186】

本発明の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、本発明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。

【0187】

本発明の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

50

化させる態様としたが、本発明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、本発明の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、本発明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。

【0188】

さらに、本発明の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、本発明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。

【0189】

本発明の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、本発明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。

【0190】

本発明の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、本発明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。

【0191】

以上、実施形態を挙げて本発明を説明したが、これらの実施形態は一例であり、本発明は、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、本発明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。

【実施例】

【0192】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明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。

【0193】

[実施例 3]

<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 1.15 mm のマルチフィラメント（0.35 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「SEBS-5」との混合物）を付着させて接着層となる層を形成した。

【0194】

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「SEBS-5」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及び被覆樹脂層の平均厚みを表 1 に示す。

【 0 1 9 5 】

< 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 5 5 5 7」、融点 2 0 7 ）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 1 0 0 0 μm となるように行った。タイヤサイズは 2 4 5 / 3 5 R 1 8 とした。トレッドゴムの厚みは、1 0 mm とした。

作製した生タイヤについて、1 7 0 、1 8 分の条件で加熱（トレッドゴムの加硫）を行った。

【 0 1 9 6 】

< 引張弾性率の測定 >

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）の条件を再現した弾性率測定用試料を準備した。

具体的には、射出成形にて表 1 に示す組成の被覆樹脂層形成用組成物（すなわち、被覆樹脂 P - 1）で形成した厚さ 2 mm の板を作製し、J I S 3 のダンベル試験片を打ち抜いた被覆樹脂層弾性率測定サンプルを用意した。また、同様に、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、「T P C - 1」と「S E B S - 5」との混合物）で形成した厚さ 2 mm の板を作製し、J I S 3 のダンベル試験片を打ち抜いた接着層弾性率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それぞれ「被覆樹脂層弾性率測定用試料」及び「接着層弾性率測定用試料」とした。

得られた「被覆樹脂層弾性率測定用試料」及び「接着層弾性率測定用試料」を用い、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前述の方法により測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 7 】

< 水バリア改善度の測定 >

上記接着層弾性率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、J I S Z 0 2 0 8 : 1 9 7 6（防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）8 0 、9 0 % R H）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（ $\text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h}$ ）とし、基準試料における透湿度を B（ $\text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h}$ ）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 2 5 % 以上

B：改善度が 1 0 % 以上 2 5 % 未満

C：改善度が 1 0 % 未満

【 0 1 9 8 】

< 海島構造の確認 >

上記接着層弾性率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（A F M）によって観察したところ、「T P C -

1」の硬化物を含有する連続相（海部）と、「SEBS - 5」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。

【0199】

[実施例 6 ~ 8、実施例 13、比較例 1]

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 - 8）、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 - 2）を、表 1 に示すものに変更した以外は、実施例 3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及び被覆樹脂層の平均厚みを表 1 に示す。

また、実施例 3と同様にして、「被覆樹脂層弾性率測定用試料」及び「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 3と同様にして、「接着層弾性率測定用試料」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。

【0200】

また、実施例 3と同様にして、「接着層弾性率測定用試料」を用い、海島構造の確認を行った。その結果、実施例 6 ~ 実施例 8、及び実施例 13においては、「TPC - 1」の硬化物を含有する連続相（海部）と、「SEBS - 3」~「EPTPS - 8」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。

【0201】

< 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 100 mm/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 10 N 以上である。

B：剥離力が 5 N 以上 10 N 未満である。

C：剥離力が 3 N 以上 5 N 未満である。

D：剥離力が 3 N 未満である。

【0204】

10

20

30

【表 1】

			実施例					比較例
			3	6	7	8	13	1
被覆樹脂層	組成	被覆樹脂P-1	100	100	100	100	20	100
		被覆樹脂P-2					80	
	平均厚み(μm)		470	470	470	470	470	470
	引張弾性率(MPa)		140	140	140	140	240	140
接着層	組成	TPC-1	70	70	70	70	80	100
		SEBS-3		25	20	10	20	
		SEBS-5	30					
		EPTPS-8		5	10	20		
	平均厚み(μm)		30	30	30	30	30	30
	引張弾性率(MPa)		130	190	200	210	200	300
	水バリア改善度(%)		A(27)	B(22)	B(19)	B(11)	B(17)	C(0)
評価	金属初期接着性試験		B	B	B	B	B	A

10

20

【0205】

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

【0206】

(接着層)

・TPC-1：三菱化学社製、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-A PGQ730」、融点204、弾性率300MPa

30

【0207】

・SEBS-3：旭化成社製、水添スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレンブロック共重合体(SEBS)、品名：「タフテックH1041」、スチレン比率：30質量%、不飽和度：20%以下

・SEBS-5：旭化成社製、水添スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレンブロック共重合体(SEBS)、品名：「タフテックH1221」、スチレン比率：12質量%、不飽和度：20%以下

【0209】

・EPTPS-8：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-ポリブタジエン-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CT310」、スチレン比率：40質量%、エポキシ当量：1850～2250g/eq

40

【0216】

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スチレン系エラストマーを含有する不連続相とを有し、接着層全体に対する連続相の割合が60質量%以上93質量%以下であ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。

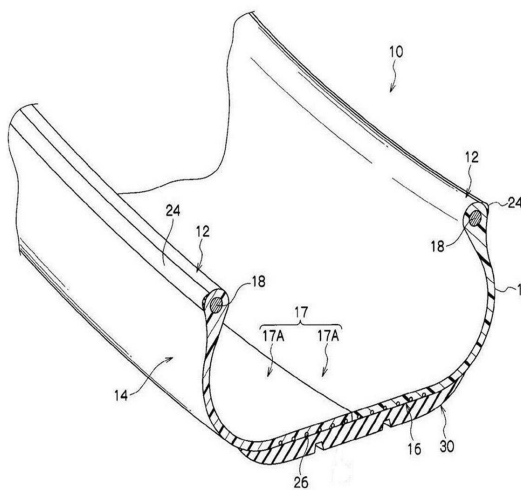
【符号の説明】

【0217】

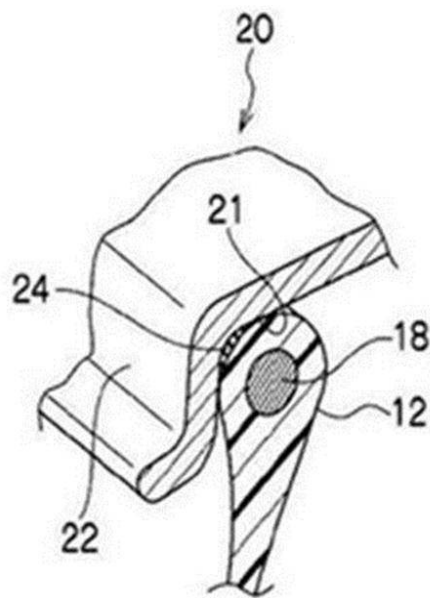
50

10 タイヤ、12 ビード部、16 クラウン部（外周部）、17 タイヤ骨格体、18 ビードコア、20 リム、21 ビードシート、22 リムフランジ、24 シール層、25 接着層、26 樹脂金属複合部材、27 金属部材、28 被覆樹脂層、30
トレッド、D 金属部材の直径、L 金属部材の埋設深さ

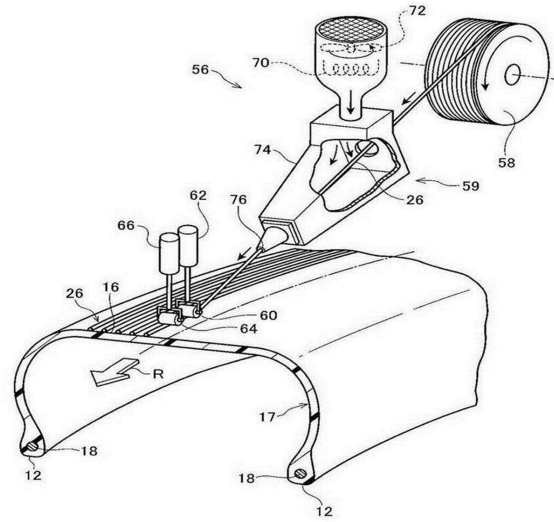
【図1A】



【図1B】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 9 J 167/00	(2006.01)	C 0 9 J 167/00
C 0 9 J 109/06	(2006.01)	C 0 9 J 109/06

審査官 市村 脩平

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 8 2 3 1 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 7 5 4 5 3 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 3 / 1 2 9 5 2 5 (W O , A 1)
特表 2 0 1 4 - 5 0 9 3 5 3 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 5 3 2 1 1 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 8 2 3 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 1 3 8 1 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 6 0 C 1 / 0 0 - 1 9 / 1 2
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 9 J 1 / 0 0 - 5 / 1 0
9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
D 0 7 B 1 / 0 0 - 9 / 0 0