(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108472995 A
(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201680073491.X

(22)申请日 2016.12.06

(30)优先权数据
2015-245424 2015.12.16 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/086210 2016.12.06

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/104484 JA 2017.06.22

(71)申请人 株式会社普利司通
地址 日本东京都

(72)发明人 中北行纪 笔本启之

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

(51)Int.Cl.
B60C 9/20(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)
B60C 5/01(2006.01)
C08J 5/12(2006.01)

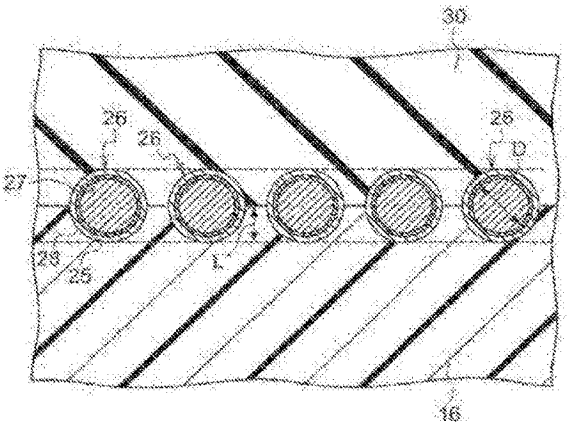
权利要求书1页 说明书26页 附图3页

(54)发明名称

轮胎

(57)摘要

提供了一种轮胎，其包括：包含树脂材料且为环状的轮胎骨架体、和金属-树脂复合体，所述金属-树脂复合体具有其中金属构件、粘接层和树脂层依次配置的结构，并且满足以下条件(1)至(3)。(1)所述粘接层包含作为第一树脂的酸改性的聚烯烃和作为第二树脂的不同于酸改性的聚烯烃的树脂，所述第二树脂的含量为所述粘接层中的全部树脂的50质量%以下；(2)所述粘接层的-10℃下的储能弹性模量为850MPa以下；(3)所述粘接层的140℃下的储能弹性模量为1.5MPa以上。



CN 108472995 A

1.一种轮胎,其包括:包含树脂材料且为环状的轮胎骨架体、和金属-树脂复合体,

所述金属-树脂复合体具有其中金属构件、粘接层和树脂层依次配置的结构,并且所述轮胎满足以下条件(1)至(3):

(1)所述粘接层包含作为第一树脂的酸改性的聚烯烃和作为第二树脂的不同于酸改性的聚烯烃的树脂,并且所述第一树脂的含量为所述粘接层中的全部树脂的50质量%以上;

(2)所述粘接层的-10℃下的储能弹性模量为850MPa以下;

(3)所述粘接层的140℃下的储能弹性模量为1.5MPa以上。

2.根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述粘接层的23℃下的储能弹性模量为40MPa至230MPa。

3.根据权利要求1或2所述的轮胎,其中所述第一树脂包含酸改性的聚丙烯并且所述第二树脂包含选自由无规立构聚丙烯和α-烯烃系弹性体组成的组的至少一种。

4.根据权利要求1至3任一项所述的轮胎,其中所述轮胎骨架体中的所述树脂材料的50质量%以上包含选自由聚酰胺树脂和聚酰胺系热塑性弹性体组成的组的至少一种。

轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎。

背景技术

[0002] 近年来，鉴于轻量化、成形容易和回收容易等，已经开发了使用树脂材料作为构成构件的轮胎。作为用于改善包含树脂材料的轮胎的耐久性(耐应力性、耐内压性和刚性)的方法，已经提出了将增强帘线围绕由树脂形成的轮胎主体(下文中，也称为轮胎骨架体)以螺旋状方式卷绕的方法。

[0003] 为了改善具有上述结构的轮胎的耐久性，重要的是改善轮胎骨架体与增强帘线的粘接耐久性。鉴于此，例如，已经提出了通过将例如钢丝帘线等金属帘线用树脂材料涂覆来减小金属帘线与轮胎骨架体之间的刚性差，从而改善轮胎骨架体与金属帘线的粘接耐久性的方法。

[0004] 作为将金属帘线用树脂材料涂覆的方法，已经提出了经由包含酸改性聚烯烃的粘接层来使金属帘线粘接至涂覆金属帘线的树脂层的方法(参见例如，国际公开(WO)No.2014/175453)。

发明内容

[0005] 发明要解决的问题

[0006] 在记载于国际公开(WO)No.2014/175453的方法中，由于金属帘线和树脂层通过使用粘接层来粘接，金属帘线和树脂层可以牢固地粘接。然而，关于制造时或使用时在宽的温度范围内(特别是在低温环境下)的耐久性，存在进一步改善的空间。

[0007] 鉴于以上，期望开发在宽的温度范围内展现优异的耐久性的轮胎。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 一种轮胎，其包括：包含树脂材料且为环状的轮胎骨架体、和金属-树脂复合体，

[0010] 所述金属-树脂复合体具有其中金属构件、粘接层和树脂层依次配置的结构，并且所述轮胎满足以下条件(1)至(3)：

[0011] (1)所述粘接层包含作为第一树脂的酸改性的聚烯烃和作为第二树脂的不同于酸改性的聚烯烃的树脂，并且所述第一树脂的含量为所述粘接层中的全部树脂的50质量％以上；

[0012] (2)所述粘接层的-10℃下的储能弹性模量为850MPa以下；

[0013] (3)所述粘接层的140℃下的储能弹性模量为1.5MPa以上。

[0014] 发明的效果

[0015] 根据本发明，提供了在宽的温度范围内展现优异的耐久性的轮胎。

附图说明

[0016] 图1A是本发明的一个示意性实施方案的轮胎的一部分的截面的透视图。

[0017] 图1B是安装到轮辋上的轮胎的胎圈部的截面图。

[0018] 图2是沿着第一实施方案的轮胎的旋转轴截取的截面图，其中金属-树脂复合体埋设入轮胎骨架体的胎冠部中。

[0019] 图3是表明如何使用加热器和辊来使金属-树脂复合体埋设入轮胎骨架体的胎冠部中的图。

[0020] 图4是沿着第二实施方案的轮胎的旋转轴截取的截面图，其中增强帘线覆盖层配置在轮胎骨架体的胎冠部上。

具体实施方式

[0021] 在以下，详细地说明本发明的实施方案。然而，本发明不限于这些实施方案。

[0022] 在本说明书中，“树脂”是指包括热塑性树脂、热塑性弹性体和热固性树脂但是不包括硫化橡胶的概念。

[0023] 在本说明书中，“相同种类的树脂”是指如酯系骨架或苯乙烯系骨架等具有相同种类的主链骨架的树脂。

[0024] 在本说明书中，由“A至B”表示的数值范围包括分别作为最小值和最大值的A和B。

[0025] 在本说明书中，“步骤”不仅指独立的步骤而且指不能明确地区别于其它步骤的步骤。

[0026] 本发明的轮胎包括：包含树脂材料且为环状的轮胎骨架体、和金属-树脂复合体，所述金属-树脂复合体具有其中金属构件、粘接层和树脂层依次配置的结构，并且所述轮胎满足以下条件(1)至(3)：

[0027] (1)所述粘接层包含作为第一树脂的酸改性的聚烯烃和作为第二树脂的不同于酸改性的聚烯烃的树脂，并且所述第一树脂的含量为所述粘接层中的全部树脂的50质量％以上；

[0028] (2)所述粘接层的-10℃下的储能弹性模量为850MPa以下；

[0029] (3)所述粘接层的140℃下的储能弹性模量为1.5MPa以上。

[0030] 本发明人已经发现，满足上述条件的轮胎在低温环境(例如，-10℃附近)下展现良好的耐久性，同时维持良好的常温或高温环境(例如，140℃附近)下的耐久性。

[0031] 在以下，说明构成包括于轮胎中的金属-树脂复合体的金属构件、粘接层和树脂层。进一步，说明用于本发明的轮胎的实施方案中的轮胎骨架体和轮胎的实施方案。

[0032] 金属-树脂复合体具有其中金属构件、粘接层和树脂层依次配置的结构。金属-树脂复合体的在轮胎中的形状或位置没有特别限制。金属-树脂复合体可以为例如，帘线状和片状等。金属-树脂复合体的截面的形状没有特别限制，并且可以为圆形、椭圆形和多边形等。

[0033] 例如，金属-树脂复合体可以形成在轮胎骨架体的外周部的带束部，或可以用作用于轮胎骨架体的胎圈部的环状的胎圈芯。包括金属-树脂复合体的带束部的具体结构的实例包括其中沿圆周方向(带束层)配置一根或多根帘线状的金属-树脂复合体的结构和其中多根帘线状的金属-树脂复合体以与圆周方向成角度地配置成相互交叉的结构(交叉带束层)。

[0034] "其中金属构件、粘接层和树脂层依次配置的结构"可以为其中金属构件的整个表

面经由粘接层覆盖有树脂层的状态，或者可以为其中金属构件的表面的一部分经由粘接层覆盖有树脂层的状态。在其中金属-树脂复合体围绕环状的轮胎骨架体配置的情况下，金属-树脂复合体优选具有其中金属构件、粘接层和树脂层至少在金属-树脂复合体与轮胎骨架体接触的区域依次配置的结构。

[0035] 当金属-树脂复合体为帘线状时，其厚度没有特别限制。从实现轮胎的耐内压性和轻量化的观点，金属-树脂复合体的厚度优选为1.5mm至9.2mm。金属-树脂复合体的厚度定义为金属-树脂复合体的截面的最大直径的任选的5个测量值的算数平均值。

[0036] [金属构件]

[0037] 金属构件没有特别限制。例如，用于传统橡胶制轮胎的金属帘线等可以用作金属构件。金属帘线可以为例如，由一根金属帘线形成的单丝或者由捻合的多根金属帘线形成的复丝。从进一步改善轮胎的耐久性的观点，复丝是优选的。金属构件的截面形状或尺寸(直径)等没有特别限制，并且可以根据期望的轮胎的形式来选择。

[0038] 当金属构件由捻合的多根金属帘线形成时，金属帘线的根数没有特别地限定。例如，金属帘线的根数可以选自2至10，优选5至9。

[0039] 从在减轻轮胎的重量的同时实现优异的耐内压性的观点，金属构件的厚度优选为0.2mm至2mm，更优选0.8mm至1.6mm。金属构件的厚度是指任选的5个测量值的算术平均值。当金属构件为一根金属帘线时，厚度的测量值是指截面的最大直径(金属构件的截面的轮廓线上的两个点之间的距离的最大值)。当金属构件由多根金属帘线形成时，厚度的测量值是指包括多根金属帘线的全部截面的最小圆的直径。

[0040] 金属构件的拉伸弹性模量(下文中，本说明书中的弹性模量是指拉伸弹性模量，除非另有规定)通常为大约100,000MPa至300,000MPa，优选120,000MPa至270,000MPa，更优选150,000MPa至250,000MPa。金属构件的拉伸弹性模量由通过使用具有Zwick型卡盘的拉伸试验机获得的应力-应变曲线的斜率来计算。

[0041] 金属构件的断裂伸长率(拉伸断裂伸长率)通常为大约0.1％至15％，优选1％至15％，更优选1％至10％。金属构件的拉伸断裂伸长率由通过使用具有Zwick型卡盘的拉伸试验机获得的应力-应变曲线的应变来计算。

[0042] [树脂层]

[0043] 树脂层的材料没有特别限制。例如，可以使用选自由热塑性树脂和热塑性弹性体组成的组的热塑性材料。从实现良好的乘坐品质的观点，树脂层优选包含热塑性弹性体。从熔接性的观点，聚酰胺系热塑性弹性体是更优选的。

[0044] 在本说明书中，“热塑性树脂”是指随着温度升高而软化并变为流体并且当将其冷却时变得相对硬和刚性的、但是不展示橡胶状弹性的高分子化合物。

[0045] 在本说明书中，“热塑性弹性体”是指构成结晶性且熔点高或内聚力高的硬链段的聚合物和形成非结晶性且玻璃化转变点低的软链段的聚合物的共聚物。热塑性弹性体为随着温度升高而软化并变为流体并且当将其冷却时变得相对硬和刚性的、并且展示橡胶状弹性的高分子化合物。

[0046] (热塑性树脂)

[0047] 热塑性树脂的实例可以为可以用于后述轮胎骨架体的那些的相同种类。具体实例包括聚酰胺系热塑性树脂、聚酯系热塑性树脂、烯烃系热塑性树脂、聚氨酯系热塑性树脂、

聚氯乙烯系热塑性树脂和聚苯乙烯系热塑性树脂。热塑性树脂可以单独使用或者以两种以上的组合使用。其中，热塑性树脂优选为选自由聚酰胺系热塑性树脂、聚酯系热塑性树脂和烯烃系热塑性树脂组成的组的至少一种，更优选选自由聚酰胺系热塑性树脂和烯烃系热塑性树脂组成的组的至少一种。

[0048] 当树脂层包含聚酰胺系热塑性树脂和烯烃系热塑性树脂中的至少一种时，对于后述粘接层的粘接性倾向于提高。结果，金属构件和树脂层可以更牢固的固定，并且相对于树脂层的金属构件的耐拉拔性可以得到进一步改进。

[0049] 当树脂层包含热塑性树脂时，鉴于对于用于轮胎骨架体的树脂材料的粘接性，优选选择其种类。特别地，当用于轮胎骨架体的热塑性树脂为与包含于树脂层中的热塑性树脂相同种类的树脂时，轮胎骨架体与树脂层之间的粘接性可以得到进一步改进。例如，当选择聚酰胺系热塑性树脂作为包含于树脂层中的热塑性树脂时，优选的是，选择聚酰胺系热塑性树脂作为用于形成轮胎骨架体的树脂材料。

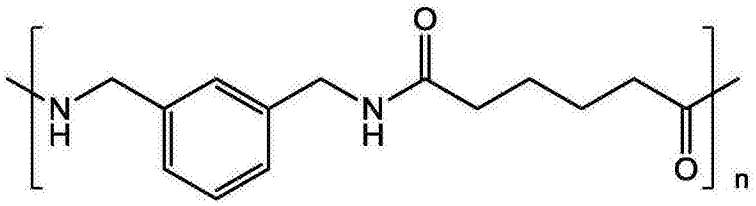
[0050] -聚酰胺系热塑性树脂-

[0051] 聚酰胺系热塑性树脂的实例包括形成用于后述轮胎骨架体的聚酰胺系热塑性弹性体的硬链段的聚酰胺。

[0052] 聚酰胺系热塑性树脂的具体实例包括通过ε-己内酰胺的开环缩聚获得的聚酰胺(酰胺6)、通过十一内酰胺的开环缩聚获得的聚酰胺(酰胺11)、通过月桂基内酰胺的开环缩聚获得的聚酰胺(酰胺12)、通过二胺与二元酸的缩聚获得的聚酰胺(酰胺66)、和具有间二甲苯二胺作为结构单元的聚酰胺(酰胺MX)。

[0053] 聚酰胺6可以由例如$\{CO-(CH_2)_5-NH\}_n$表示。酰胺11可以由例如$\{CO-(CH_2)_{10}-NH\}_n$表示。酰胺66可以由例如$\{CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH\}_n$表示。酰胺MX可以由下式(A-1)表示。在式中，n表示重复单元的个数。

[0054] 作为酰胺6的市售品，例如，可以使用来自Ube Industries,Ltd.的UBE NYLON系列(如1022B和1011FB)。作为酰胺11的市售品，例如，可以使用来自ARKEMA的RILSAN B系列。作为酰胺12的市售品，例如，可以使用来自Ube Industries,Ltd.的UBE NYLON系列(如3024U、3020U和3014U)。作为酰胺66的市售品，例如，可以使用来自Ube Industries,Ltd.的UBE NYLON系列(如2020B和2015B)。作为酰胺MX的市售品，例如，可以使用来自Mitsubishi Gas Chemical Company,Inc.的MX NYLON系列(如S6001、S6021和S6011)。

[0055] 

(A-1)

[0056] 聚酰胺系热塑性树脂可以为仅由上述结构单元构成的均聚物，或者上述结构单元与其它单体的共聚物。共聚物优选以40质量%以上的量包含上述结构单元。

[0057] -聚酯系热塑性树脂-

[0058] 聚酯系热塑性树脂的实例包括形成用于后述轮胎骨架体的聚酯系热塑性弹性体的硬链段的聚酯。

[0059] 聚酯系热塑性树脂的具体实例包括：脂肪族聚酯例如聚乳酸、聚丁酸羟基-3-丁酯、聚丁酸羟基-3-己酯、聚(ε-己内酯)、聚庚内酯、聚辛内酯和聚己二酸丁二酯；和芳香族

聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯乙烯对苯二甲酸酯(polystyrene terephthalate)、聚萘二甲酸乙二醇酯、和聚萘二甲酸丁二醇酯。其中，从耐热性和加工性的观点，聚对苯二甲酸丁二醇酯是优选的。

[0060] 作为聚酯系热塑性树脂的市售品，例如，可以使用来自Polyplastics Co.,Ltd.的DURANEX系列(如2000和2002)，来自Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation的NOVADURAN系列(如5010R5和5010R3-2)，和来自Toray Industries的TORAYCON系列(如1401X06and 1401X31)。

[0061] -烯烃系热塑性树脂-

[0062] 烯烃系热塑性树脂的实例包括形成用于后述轮胎骨架体的烯烃系热塑性弹性体的硬链段的聚烯烃。

[0063] 烯烃系热塑性树脂的具体实例包括聚乙烯系热塑性树脂、聚丙烯系热塑性树脂和聚丁二烯系热塑性树脂。其中，从耐热性和加工性的观点，聚丙烯系热塑性树脂是优选的。

[0064] 聚丙烯系热塑性树脂的具体实例包括丙烯均聚物、丙烯-α-烯烃无规共聚物和丙烯-α-烯烃嵌段共聚物。α-烯烃的实例包括碳数为大约3至20的α-烯烃如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-二十碳烯。

[0065] (热塑性弹性体)

[0066] 热塑性弹性体的实例包括用于后述轮胎骨架体的热塑性弹性体。

[0067] 热塑性弹性体的具体实例包括聚酰胺系热塑性弹性体、聚酯系热塑性弹性体、烯烃系热塑性弹性体、以及聚氨酯系热塑性弹性体。热塑性弹性体可以单独使用或者以两种以上的组合使用。

[0068] 其中，热塑性弹性体优选为选自由聚酰胺系热塑性弹性体、聚酯系热塑性弹性体和烯烃系热塑性弹性体组成的组的至少一种，更优选选自由聚酰胺系热塑性弹性体和烯烃系热塑性弹性体组成的组的至少一种。当聚酰胺系热塑性弹性体和烯烃系热塑性弹性体中的至少一种用作包含于树脂层中的热塑性材料时，后述包含热熔融粘接剂的粘接层与树脂层之间的粘接性倾向于提高。结果，金属构件和树脂层可以更牢固地固定，并且相对于树脂层的金属构件的耐拉拔性可以得到进一步改进。

[0069] 当树脂层包含热塑性弹性体时，优选鉴于对于用于轮胎骨架体的树脂材料的粘接性来选择。特别地，当用于轮胎骨架体的热塑性弹性体为与包含于树脂层中的热塑性弹性体相同种类的树脂时，轮胎骨架体与树脂层之间的粘接性可以得到进一步改进。例如，当选择聚酰胺系热塑性弹性体作为包含于树脂层中的热塑性弹性体时，优选的是，选择聚酰胺系热塑性弹性体作为用于形成轮胎骨架体的热塑性弹性体。

[0070] -聚酰胺系热塑性弹性体-

[0071] 聚酰胺系热塑性弹性体的实例可以与用于后述轮胎骨架体的聚酰胺系热塑性弹性体的实例相同，并且优选的实施方案也相同。因此，此处不提及聚酰胺系热塑性弹性体的细节。

[0072] -聚酯系热塑性弹性体-

[0073] 聚酯系热塑性弹性体的实例可以与用于后述轮胎骨架体的聚酯系热塑性弹性体的实例相同，并且优选的实施方案也相同。因此，此处不提及聚酯系热塑性弹性体的细节。

[0074] -烯烃系热塑性弹性体-

[0075] 烯烃系热塑性弹性体的实例可以与用于后述轮胎骨架体的烯烃系热塑性弹性体的实例相同，并且优选的实施方案也相同。因此，此处不提及烯烃系热塑性弹性体的细节。

[0076] 树脂层可以为包括热塑性树脂和热塑性弹性体二者的形式，其中热塑性树脂形成基质相和热塑性弹性体形成域(domain)相(分散相)。当树脂层具有其中热塑性弹性体分散在热塑性树脂的基质中的海岛结构时，相对于树脂层的金属构件的耐拉拔性可以得到进一步改进。

[0077] 海岛结构中的热塑性树脂(p)与热塑性弹性体(e)的质量比(p/e)优选为95/5至55/45，更优选90/10至60/40，进一步优选85/15至70/30。

[0078] 树脂层中的包含热塑性弹性体的域相是否分散在包含热塑性树脂的基质中可以通过观察用SEM(扫描电子显微镜)获得的图像来确定。

[0079] 域的尺寸(最长直径)优选为大约0.4μm至10.0μm，更优选大约0.5μm至7μm，进一步优选大约0.5μm至5μm。域的尺寸可以通过观察用SEM获得的图像来测量。

[0080] (树脂层的厚度)

[0081] 树脂层的平均厚度没有特别限制。鉴于耐久性和熔接性，树脂层的平均厚度优选为10μm至1000μm，更优选50μm至700μm。

[0082] 树脂层的平均厚度为通过沿其中金属构件、粘接层和树脂层层叠的方向切断金属-树脂复合体获得的金属-树脂复合体的截面的任选的五个SEM图像中测量的树脂层的厚度的算术平均值。各SEM图像中的树脂层的厚度为在树脂层的厚度最小的部分(粘接层和树脂层间的界面与金属-树脂复合体的外周之间的距离最小的部分)测量的值。

[0083] (其它组分)

[0084] 树脂层可以包含除了树脂以外的组分。其它组分的实例包括橡胶、弹性体、热塑性树脂、填料(如二氧化硅、碳酸钙和粘土)、防老剂、油、增塑剂、成色剂(color former)和耐候剂。

[0085] 当树脂层包含除了树脂以外的组分时，其总含量优选为全部树脂层的10质量％以下，更优选5质量％以下。

[0086] [粘接层]

[0087] 粘接层包含作为第一树脂的酸改性的聚烯烃和作为第二树脂的不同于酸改性的聚烯烃的树脂，并且第一树脂的含量为粘接层中的全部树脂的50质量％以上。进一步，粘接层的-10℃下的储能弹性模量为850MPa以下且140℃下的储能弹性模量为1.5MPa以上。

[0088] 在本说明书中，粘接层的储能弹性模量为通过使用由粘接层或形成粘接层的材料制备的样品，借助使用动态粘弹性试验机(TA Instruments Japan Inc.，ARESI)，在温度为-20℃至145℃、测量频率为20Hz且动态应变为0.1％下测量的值。

[0089] 本发明人已经发现，当金属-树脂复合体中的粘接层的-10℃下的储能弹性模量为850MPa以下且140℃下的储能弹性模量为1.5MPa以上时，改善了在低温环境下的包括金属-树脂复合体的轮胎的耐久性，同时维持了良好的在常温或高温环境下的耐久性。此原因尚不清楚，但认为的是，满足这些条件的粘接层在宽的温度范围内展现良好的粘接性。

[0090] 从在低温环境下的耐久性的观点，粘接层的-10℃下的储能弹性模量为850MPa以下，优选800MPa以下，更优选750MPa以下，进一步优选700MPa以下。

[0091] 粘接层的-10℃下的储能弹性模量的下限没有特别限制。从耐久性的观点，粘接层的-10℃下的储能弹性模量优选为300MPa以上。

[0092] 从在常温或高温环境下的耐久性的观点，粘接层的140℃下的储能弹性模量为1.5MPa以上，优选2.5MPa以上，更优选5MPa以上，进一步优选7.5MPa以上。

[0093] 粘接层的140℃下的储能弹性模量的上限没有特别限制。从加工性的观点，粘接层的140℃下的储能弹性模量优选为20MPa以下。

[0094] 从在驾驶装配有包括金属-树脂复合体的轮胎的汽车时的乘坐品质的观点，粘接层的23℃下的储能弹性模量优选为40MPa至230MPa。

[0095] (第一树脂)

[0096] 作为第一树脂的包含于粘接层中的酸改性的聚烯烃展现优异的对于金属构件的粘接性。

[0097] "酸改性的聚烯烃"是指用不饱和羧酸酸改性且展现结晶性的烯烃系热塑性树脂。

[0098] "用不饱和羧酸酸改性的烯烃系热塑性树脂"是指通过将不饱和羧酸接枝共聚至聚烯烃获得的树脂。不饱和羧酸的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。

[0099] 烯烃系热塑性树脂的种类没有特别限制，并且其实例包括聚乙烯、聚丙烯和聚丁二烯。从环境相容性和动态耐久性的观点，烯烃系热塑性树脂优选为聚乙烯或聚丙烯，更优选聚丙烯。

[0100] 酸改性的聚烯烃的种类没有特别限制。市售品的实例包括ADMER QE060、QF550、QF500、QE840、QB515和QB550(Mitsui Chemicals,Inc.)，MODIC P555、P553A和P565(Mitsubishi Chemical Corporation)和UMEX1001(Sanyo Chemical Industries,Ltd.)。

[0101] 从相对于温度或湿度的韧性、金属构件和树脂层的粘接性、和相对于树脂层的金属构件的耐拉拔性的观点，第一树脂优选为用马来酸改性的烯烃系热塑性树脂，更优选选自由用马来酸改性的聚乙烯和用马来酸改性的聚丙烯组成的组的至少一种。第一树脂可以单独使用或以两种以上的组合使用。

[0102] 从维持粘接层对于金属构件的良好的粘接性的观点，第一树脂的含量为包含于粘接层中的全部树脂的50质量％以上，优选55质量％以上，更优选60质量％以上，进一步优选70质量％以上。

[0103] 从有效调节粘接层的储能弹性模量的观点，第一树脂的含量为包含于粘接层中的全部树脂的90质量％以下，优选85质量％以下，更优选80质量％以下。

[0104] 粘接层是否包含第一树脂可以通过例如源自第一树脂的峰是否存在于核磁共振光谱分析(NMR)的测量结果中来确定。粘接层中的第一树脂的含量可以通过例如分析NMR的测量结果中的源自第一树脂的峰和源自其它组分的峰的强度比来确定。

[0105] (第二树脂)

[0106] 粘接层包含不同于酸改性的聚烯烃(第一树脂)的第二树脂。通过除了第一树脂以外还包含第二树脂，粘接层的储能弹性模量可以调节至用酸改性的聚烯烃单独不可能得到的范围。

[0107] 第二树脂的种类没有特别限制，只要可以与第一树脂组合实现满足以上条件的储能弹性模量，当第一树脂的含量为全部粘接层的50质量％以上时，通过以全部粘接层的50质量％以上的量包含第一树脂，维持由于第一树脂得到的良好的粘接性。第二树脂可以单

独或以其两种以上的组合使用。

[0108] 粘接层中的第二树脂的量没有特别限制，只要第一树脂的含量为全部粘接层的50质量％以上，并且根据期望的各温度下的储能弹性模量和树脂的种类等来确定。

[0109] 包含于粘接层中的全部树脂中的第二树脂的含量越大，储能弹性模量倾向于越小，并且包含于粘接层中的全部树脂中的第二树脂的含量越小，储能弹性模量倾向于越大。

[0110] 因此，通过调节包含于粘接层中的全部树脂中的第二树脂的含量，包括金属-树脂复合体的轮胎的在低温环境下的耐久性可以得到改善，同时维持在常温或高温环境下的耐久性。

[0111] 粘接层是否包含第二树脂可以通过例如源自第二树脂的峰是否存在于核磁共振光谱分析(NMR)的测量结果中来确定。粘接层中的第二树脂的含量可以通过例如分析NMR的测量结果中的源自第二树脂的峰和源自其它组分的峰的强度比来确定。

[0112] 从有效地调节粘接层的弹性模量的观点，第二树脂优选为聚烯烃系聚合物，更优选选自由无规立构聚丙烯和α-烯烃系弹性体组成的组的至少一种。

[0113] 无规立构聚丙烯的种类没有特别限制。市售品的实例包括TAFTHREN T1712和T3712(Sumitomo Chemical Co.,Ltd.)和L-MODU S400、S600和S901(Idemitsu Kosan Co..,Ltd.)。

[0114] 粘接层是否包含无规立构聚丙烯可以通过例如源自无规立构聚丙烯的峰是否存在于核磁共振光谱分析(NMR)的测量结果中来确定。粘接层中的无规立构聚丙烯的含量可以通过例如分析NMR的测量结果中的源自无规立构聚丙烯的峰和源自其它组分的峰的强度比来确定。

[0115] α-烯烃系弹性体的种类没有特别限制。市售品的实例包括TAFMER PN-2070、PN-3560、PN-2060、PN-20300、MH-7010、MH-7020、MH-8510、DF-110、DF-140、DF-605、DF-640、DF-710和DF-740(Mitsui Chemicals,Inc.)和THERMORUN 3555B/N、3655B/N和3755B/N(Mitsubishi Chemical Corporation)。

[0116] 粘接层是否包含α-烯烃系弹性体可以通过例如源自α-烯烃系弹性体的峰是否存在于核磁共振光谱分析(NMR)的测量结果中来确定。粘接层中的α-烯烃系弹性体的含量可以通过例如分析NMR的测量结果中的源自α-烯烃系弹性体的峰和源自其它组分的峰的强度比来确定。

[0117] 当粘接层包含选自由无规立构聚丙烯和α-烯烃系弹性体组成的组的至少一种时，其总含量优选为全部第二树脂的10质量％以上，更优选20质量％以上，进一步优选30质量％以上。

[0118] 粘接层的形成优选通过以下来进行：使包含第一树脂和第二树脂的树脂组合物在加热熔融的同时附着至被粘物，并且使其通过冷却而固体化。根据该方法，即使被粘物具有粗糙的表面，粘接层也可以牢固地固定至被粘物。因此，认为的是，作为被粘物的树脂层和金属构件可以牢固地固定，并且相对于树脂层的金属构件的耐拉拔性得到改善。

[0119] 树脂组合物优选不包含有机溶剂或包含小量的溶剂。当树脂组合物不包含溶剂时，不需要进行除去溶剂的干燥步骤并且其在环境相容性和生产性方面也是良好的。

[0120] 具体地，树脂组合物的固成分(除了溶剂以外的组分)优选为95质量％以上，更优选99质量％以上，进一步优选99.5质量％以上，还进一步优选100质量％。

[0121] 粘接层可以包含除了第一树脂和第二树脂以外的组分。该组分的实例包括炭黑、自由基清除剂、橡胶、填料(如二氧化硅、碳酸钙和粘土)、防老剂、油、增塑剂、成色剂和耐候剂。

[0122] 当粘接层包含除了第一树脂和第二树脂以外的组分时,其总含量优选为全部粘接层的10质量%以下,更优选5质量%以下。

[0123] 炭黑的实例包括通过炉法获得的炉黑、通过槽法获得的槽法炭黑、通过乙炔法获得的乙炔黑和通过热法获得的热炭黑。炭黑的种类没有特别限制,并且可以单独使用或者以两种以上的组合使用。

[0124] 炭黑的粒径没有特别限制。例如,平均粒径可以为0.03μm至20μm,优选0.05μm至10μm,更优选0.1μm至5μm。可以组合使用具有不同的平均粒径的两种以上的炭黑。

[0125] 当粘接层包含炭黑时,从粘接性、着色性或耐久性的观点,全部粘接层中的炭黑的含量优选为0.2质量%以上,更优选0.4质量%以上,进一步优选0.5质量%以上。

[0126] 当粘接层包含炭黑时,从耐久性的观点,全部粘接层中的炭黑的含量优选为小于10质量%,更优选5质量%以下,进一步优选3质量%以下。

[0127] 炭黑可以与第一树脂和第二树脂直接混合,或者可以以母料的形式混合。母料的实例包括炭黑和如聚乙烯、聚丙烯或聚酰胺等分散剂(优选,与用于形成粘接层的树脂相容的分散剂)的混合物。母料可以包含除了分散剂以外的添加剂。

[0128] 炭黑的具体实例包括来自Asahi Carbon Co.,Ltd.的产品名称为ASAHI#8,ASAHI#66,ASAHI#70,ASAHI#78,ASAHI#80,ASAHI#15HS,SBX55和HS-500from的那些,和来自Tokai Carbon Co.,Ltd.的产品名称为9H、9、7HM600和5H的那些。母料的具体实例包括来自Nippon Pigment Co.,Ltd.的产品名称为BEK-8136-A的母料,和来自Resino Color Industry Co.,Ltd.的产品名称为BLACK PBF-640的母料。

[0129] (平均厚度)

[0130] 粘接层的平均厚度没有特别限制。从粘接层的容易形成性或粘接性的观点,平均厚度优选为5μm至500μm,更优选20μm至150μm,进一步优选20μm至100μm。

[0131] 粘接层的平均厚度为通过沿其中金属构件、粘接层和树脂层层叠的方向切断金属-树脂复合体获得的金属-树脂复合体的截面的任选的五个SEM图像中测量的粘接层的厚度的算术平均值。各SEM图像中的粘接层的厚度为在粘接层的厚度最小的部分(金属构件和粘接层的界面与粘接层和树脂层的界面之间的距离最小的部分)测量的值。

[0132] [轮胎骨架体]

[0133] 轮胎骨架体包含树脂材料。树脂材料至少包括树脂,并且树脂的实例包括热固性树脂、热塑性弹性体和热固性树脂。从熔接性的观点,树脂材料优选包括热塑性弹性体,更优选聚酰胺系热塑性弹性体。

[0134] 热固性树脂的实例包括酚醛系热固性树脂、脲系热固性树脂、三聚氰胺系热固性树脂和环氧系热固性树脂。

[0135] 热塑性树脂的实例包括聚酰胺系热塑性树脂、聚酯系热塑性树脂、烯烃系热塑性树脂、聚氨酯系热塑性树脂、聚氯乙烯系热塑性树脂和聚苯乙烯系热塑性树脂。这些树脂可以单独使用或者以两种以上的组合使用。其中,热塑性树脂优选为选自由聚酰胺系热塑性树脂、聚酯系热塑性树脂和烯烃系热塑性树脂组成的组的至少一种,更优选选自由聚酰胺

系热塑性树脂和烯烃系热塑性树脂组成的组的至少一种。

[0136] 热塑性弹性体的实例包括JIS K6418中规定的聚酰胺系热塑性弹性体(TPA)、聚苯乙烯热塑性弹性体(TPS)、聚氨酯系热塑性弹性体(TPU)、烯烃系热塑性弹性体(TPO)、聚酯系热塑性弹性体(TPEE)、热塑性橡胶硫化物(TPV)和其它热塑性弹性体(TPZ)。

[0137] 从实现行驶所需的弹性和制造时的成形性的观点，用于形成轮胎骨架体的树脂材料优选为热塑性树脂，更优选热塑性弹性体。另外，当聚酰胺系热塑性树脂用于金属-树脂复合体的树脂层时，聚酰胺系热塑性树脂优选用于轮胎骨架体。

[0138] 聚酰胺系热塑性弹性体

[0139] 聚酰胺系热塑性弹性体是指作为由以下形成的共聚物的热塑性树脂材料：形成结晶性的且熔点高的硬链段的聚合物和形成非结晶性的且玻璃化转变温度低的软链段的聚合物，其中形成硬链段的聚合物在其主链中具有酰胺键(-CONH-)。

[0140] 聚酰胺系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚酰胺形成结晶性的且熔点高的硬链段并且除了聚酰胺以外的聚合物(例如，聚酯或聚醚)形成非结晶性的且玻璃化转变温度低的软链段的材料。

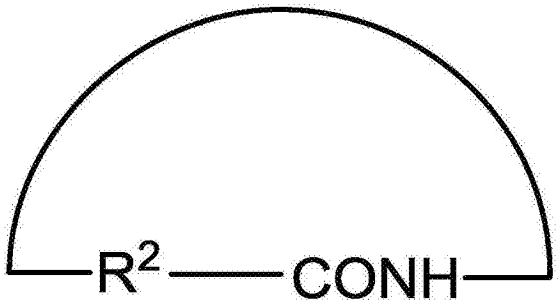
[0141] 聚酰胺系热塑性弹性体可以通过除了硬链段和软链段以外还使用扩链剂(如二羧酸)来形成。

[0142] 聚酰胺系热塑性弹性体的具体实例包括JIS K6418:2007中规定的聚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。

[0143] 在聚酰胺系热塑性弹性体中，形成硬链段的聚酰胺的实例包括由下式(1)或式(2)表示的单体形成的聚酰胺。

[0144] H_2N-R^1-COOH (1)

[0145] 在式(1)中，R^1表示碳数为2至20的烃分子链(例如，碳数为2至20的亚烷基)。

[0146] 

(2)

[0147] 在式(2)中，R^2表示碳数为3至20的烃分子链(例如，碳数为3至20的亚烷基)。

[0148] 在式(1)中，R^1优选为碳数为3至18的烃分子链(例如，碳数为3至18的亚烷基)，更优选碳数为4至15的烃分子链(例如，碳数为4至15的亚烷基)，进一步优选碳数为10至15的烃分子链(例如，碳数为10至15的亚烷基)。

[0149] 在式(2)中，R^2优选为碳数为3至18的烃分子链(例如，碳数为3至18的亚烷基)，更优选碳数为4至15的烃分子链(例如，碳数为4至15的亚烷基)，进一步优选碳数为10至15的烃分子链(例如，碳数为10至15的亚烷基)。

[0150] 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。形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、和二胺与二羧酸的缩聚物。

[0151] ω-氨基羧酸的实例包括碳数为5至20的脂肪族ω-氨基羧酸，例如6-氨基己酸、7-

氨基庚酸、8-氨基辛酸、10-氨基癸酸、11-氨基十一烷酸、和12-氨基十二烷酸。

[0152] 内酰胺的实例包含碳数为5至20的脂肪族内酰胺，例如月桂基内酰胺、ε-己内酰胺、十一内酰胺、ω-庚内酰胺(ω-enantholactam)和2-吡咯烷酮。

[0153] 二胺的实例包括碳数为2至20的脂肪族二胺，例如乙二胺、亚丙基二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十一撑二胺、十二甲撑二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、3-甲基戊二胺、和间二甲苯二胺。

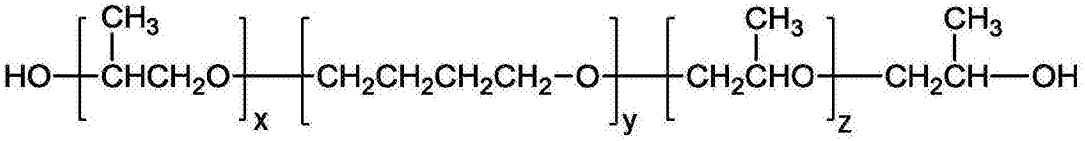
[0154] 二羧酸可以具有由HOOC-$(R^3)_m$-COOH(R^3为碳数为3至20的烃分子链，m为0或1)表示的结构，并且其实例包括碳数为2至20的脂肪族二羧酸如草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二酸。

[0155] 作为形成硬链段的聚酰胺，通过月桂基内酰胺、ε-己内酰胺或十一内酰胺的开环缩聚得到的聚酰胺是优选的。

[0156] 形成软链段的聚合物的实例包括聚酯和聚醚，并且其具体实例包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚乙二醇、和ABA型三嵌段聚醚。这些聚合物可以单独使用或者以两种以上的组合使用。还可以使用通过使氨等与聚醚的末端反应得到的聚醚二胺等。

[0157] ABA型三嵌段聚醚是指具有由下式(3)表示的结构的聚醚。

[0158]



(3)

[0159] 在式(3)中，x和z各自独立地表示1至20的整数，和y表示4至50的整数。

[0160] 在式(3)中，x和z各自独立地优选为1至18的整数，更优选1至16的整数，进一步优选1至14的整数，还进一步优选1至12的整数。在式(3)中，y优选为5至45的整数，更优选6至40的整数，进一步优选7至35的整数，还进一步优选8至30的整数。

[0161] 硬链段和软链段的组合的实例包括选自如上所述的硬链段和软链段的那些的组合。在所述组合当中，月桂基内酰胺的开环缩聚物和聚乙二醇的组合、月桂基内酰胺的开环缩聚物和聚丙二醇的组合、月桂基内酰胺的开环缩聚物和聚四亚甲基醚乙二醇的组合、和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。在这些组合当中，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。

[0162] 从熔融成形性的观点，形成硬链段的聚合物(聚酰胺)的数均分子量优选为300至15000。从韧性和低温柔软性的观点，形成软链段的聚合物的数均分子量优选为200至6000。从成形性的观点，硬链段(x)和软链段(y)的质量比(x:y)优选为50:50至90:10，更优选50:50至80:20。

[0163] 聚酰胺系热塑性弹性体可以通过使形成硬链段的聚合物和形成软链段的聚合物共聚的公知方法来合成。

[0164] 聚酰胺系热塑性弹性体的市售品的实例包括Ube Industries,Ltd.的UBESTA XPA系列(例如，XPA9063X1、XPA9055X1、XPA9048X2、XPA9048X1、XPA9040X1、XPA9040X2和XPA9044)和Daicel-Evonik Ltd.的VESTAMID系列(例如，E40-S3、E47-S1、E47-S3、E55-S1、E55-S3、EX9200和E50-R2)。

[0165] 由于聚酰胺系热塑性弹性体满足轮胎骨架体在弹性(柔软性)和韧性等方面的要

求，其适合用作树脂材料。另外，聚酰胺系热塑性弹性体一般展示良好的对热塑性树脂或热塑性弹性体的粘接性。因此，鉴于轮胎骨架体与金属-树脂复合体的树脂层之间的粘接性，选择聚酰胺系热塑性弹性体作为轮胎骨架体的树脂材料倾向于增大树脂层用材料的选择自由度。

[0166] 聚苯乙烯系热塑性弹性体

[0167] 聚苯乙烯系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚苯乙烯形成硬链段并且除了聚苯乙烯以外的聚合物(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)形成非结晶性的且玻璃化转变温度低的软链段的材料。

[0168] 形成硬链段的聚苯乙烯的实例包括通过如自由基聚合法或离子聚合法等公知方法得到的聚苯乙烯，并且其具体实例包括通过阴离子活性聚合得到的聚苯乙烯。

[0169] 形成软链段的聚苯乙烯的实例包括聚丁二烯、聚异戊二烯和聚(2,3-二甲基-丁二烯)。

[0170] 硬链段和软链段的组合的实例包括选自如上所述的硬链段和软链段的那些的组合。在所述组合当中，聚苯乙烯和聚丁二烯的组合以及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不期望的交联反应，优选使软链段氢化。

[0171] 形成硬链段的聚合物(聚苯乙烯)的数均分子量优选为5000至500000，更优选10000至200000。

[0172] 形成软链段的聚合物的数均分子量优选为5000至1000000，更优选10000至800000，进一步优选30000至500000。从成形性的观点，硬链段(x)和软链段(y)的质量比(x:y)优选为5:95至80:20，更优选10:90至70:30。

[0173] 聚苯乙烯系热塑性弹性体可以通过使形成硬链段的聚合物和形成软链段的聚合物共聚的公知方法来合成。

[0174] 聚苯乙烯系热塑性弹性体的实例包括苯乙烯-丁二烯系共聚物如SBS(聚苯乙烯-聚(丁烯)嵌段-聚苯乙烯)和SEBS(聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)嵌段-聚苯乙烯)；苯乙烯-异戊二烯系共聚物(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-乙烯/丙烯)嵌段-聚苯乙烯)嵌段-聚苯乙烯)和SEB(聚苯乙烯(乙烯/丁烯)嵌段)。

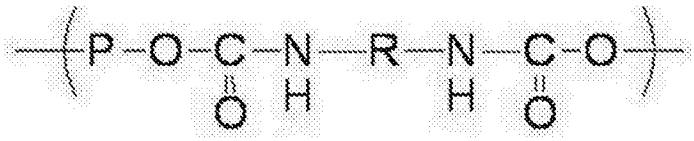
[0175] 聚苯乙烯系热塑性弹性体的市售品的实例包括Asahi Kasei Corporation的TUFTEC系列(例如，H1031、H1041、H1043、H1051、H1052、H1053、H1062、H1082、H1141、H1221和H1272)、和Kuraray Co.,Ltd的SEBS系列(例如，8007和8076)和Kuraray Co.,Ltd的SEPS系列(例如，2002和2063)。

[0176] 聚氨酯系热塑性弹性体

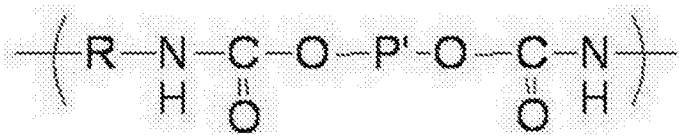
[0177] 聚氨酯系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚氨酯形成通过物理聚集形成拟交联结构的硬链段并且除了聚氨酯以外的聚合物形成非结晶性的且玻璃化转变温度低的软链段的材料。

[0178] 聚氨酯系热塑性弹性体的具体实例包括由JIS K6418:2007规定的聚氨酯系热塑性弹性体(TPU)。聚氨酯系热塑性弹性体可以为包括由下式A表示的结构单元的软链段和包括由下式B表示的结构单元的硬链段的共聚物。

[0179] 式A

[0180] 

[0181] 式B

[0182] 

[0183] 在式中，P表示长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯。R表示脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃。P'表示短链脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃。

[0184] 在式A，由P表示的长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯可以为分子量为500至5000的聚酯。由P表示的长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯源自包含长链脂肪族聚醚或长链脂肪族聚酯的二醇化合物。二醇化合物的实例包括分子量在前述范围内的聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚乙二醇、聚(己二酸丁二醇酯)二醇、聚-ε-己内酯二醇、聚(六亚甲基碳酸酯)二醇和ABA型三嵌段聚醚化合物。这些化合物可以单独使用或者以两种以上的组合使用。

[0185] 在式A和式B中，R源自包含由R表示的脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃的二异氰酸酯化合物。

[0186] 包含由R表示的脂肪族烃的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1,6-六亚甲基二异氰酸酯。

[0187] 包含由R表示的脂环族烃的二异氰酸酯化合物的实例包括1,4-环己烷二异氰酸酯和4,4-环己烷二异氰酸酯。

[0188] 包含由R表示的芳香族烃的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。

[0189] 这些化合物可以单独使用或者以两种以上的组合使用。

[0190] 在式B中，由P'表示的短链脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃的实例包括分子量小于500的那些。P'源自包含由P'表示的短链脂肪族烃、脂环族烃或芳香族烃的二醇化合物。

[0191] 包含由P'表示的短链脂肪族烃的二醇化合物的实例包括乙二醇(glycol)和亚烷基二醇，如乙二醇、丙二醇、亚丙基二醇、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。

[0192] 包含由P'表示的脂环族烃的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。

[0193] 包含由P'表示的芳香族烃的二醇化合物的实例包括氢醌、间苯二酚、氯代氢醌、溴代氢醌、甲基氢醌、苯基氢醌、甲氧基氢醌、苯氧基氢醌、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二羟基二苯基砜、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。

[0194] 这些化合物可以单独使用或者以两种以上的组合使用。

[0195] 从熔融成形性的观点，形成硬链段的聚合物(聚氨酯)的数均分子量优选为300至

1500。从聚氨酯系热塑性弹性体的柔软性和热稳定性的观点，形成软链段的聚合物的数均分子量优选为500至20000，更优选500至5000，进一步优选500至3000。从成形性的观点，硬链段(x)和软链段(y)的质量比(x:y)优选为15:85至90:10，更优选30:70至90:10。

[0196] 聚氨酯系热塑性弹性体可以通过使形成硬链段的聚合物和形成软链段的聚合物共聚的公知方法来合成。聚氨酯系热塑性弹性体的实例包括JP-A No.5-331256中记载的热塑性聚氨酯。

[0197] 聚氨酯系热塑性弹性体的具体实例包括由芳香族二醇和芳香族二异氰酸酯形成的硬链段和由聚碳酸酯形成的软链段的组合，优选选自由以下组成的组的至少一种：甲苯二异氰酸酯(TDI)/聚酯系多元醇的共聚物、TDI/聚醚系多元醇的共聚物、TDI/己内酯系多元醇的共聚物、TDI/聚碳酸酯系多元醇的共聚物、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)/聚酯系多元醇的共聚物、MDI/聚醚系多元醇的共聚物、MDI/己内酯系多元醇的共聚物、MDI/聚碳酸酯系多元醇的共聚物、和MDI+氢醌/聚六亚甲基碳酸酯的共聚物；更优选选自由以下组成的组的至少一种：TDI/聚酯系多元醇的共聚物、TDI/聚醚系多元醇的共聚物、MDI/聚酯系多元醇的共聚物、MDI/聚醚系多元醇的共聚物、和MDI+氢醌/聚六亚甲基碳酸酯的共聚物。

[0198] 聚氨酯系热塑性弹性体的市售品的实例包括BASF Japan Ltd.的ELASTOLLAN系列(例如，ET680、ET690和ET890)，Kuraray Co.,Ltd.的KURAMIRON U系列(例如，No.2000系列、No.3000系列、No.8000系列和No.9000系列)，和Nippon Miractran Co.,Ltd.的MIRACTRAN系列(例如，XN-2001、XN-2004、P390RSUP、P480RSUI、P26MRNAT、E490、E590和P890)。

[0199] 烯烃系热塑性弹性体

[0200] 烯烃系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚烯烃形成结晶性的且熔点高的硬链段并且除了上述聚烯烃以外的聚合物(例如，聚烯烃、其它聚烯烃和聚乙烯基化合物)形成非结晶性的且玻璃化转变温度低的软链段的材料。形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。

[0201] 烯烃系热塑性弹性体的实例包括烯烃-α-烯烃无规共聚物和烯烃嵌段共聚物。

[0202] 烯烃系热塑性弹性体的具体实例包括丙烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯共聚物、丙烯-1-己烯共聚物、丙烯-4-甲基-1-戊烯共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物、乙烯-4-甲基-戊烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物、1-丁烯-1-己烯共聚物、1-丁烯-4-甲基-戊烯共聚物、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。

[0203] 这些共聚物当中，烯烃系热塑性弹性体优选为选自由以下组成的组的至少一种：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-丙烯酸丁酯共聚物和丙烯-乙酸乙烯酯共聚物；更优选选自由以下组成的组的至少一种：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。

[0204] 可以组合两种以上的烯烃系树脂如乙烯和丙烯。在烯烃系热塑性弹性体中的烯烃系树脂的含量优选为50质量％至100质量％。

[0205] 烯烃系热塑性弹性体的数均分子量优选为5000至10000000。当烯烃系热塑性弹性体的数均分子量为5000至10000000时，可以获得具有充分的机械特性和优异的加工性的树脂材料。从相同的观点，烯烃系热塑性弹性体的数均分子量更优选7000至1000000，进一步优选10000至1000000。当数均分子量在该范围内时，树脂材料的机械特性和加工性可以得到进一步改进。

[0206] 从韧性和低温柔软性的观点，形成软链段的聚合物的数均分子量优选为200至6000。从成形性的观点，硬链段(x)和软链段(y)的质量比(x:y)优选为50:50至95:5，更优选50:50至90:10。

[0207] 烯烃系热塑性弹性体可以通过共聚的公知方法来合成。

[0208] 可以使用酸改性的烯烃系热塑性弹性体作为烯烃系热塑性弹性体。

[0209] 酸改性的烯烃系热塑性弹性体是指与具有如羧基、硫酸基团或磷酸基团等酸性基团的不饱和化合物结合的烯烃系热塑性弹性体。

[0210] 使具有酸性基团的不饱和化合物与烯烃系热塑性弹性体结合的方法的实例包括使不饱和羧酸(通常是马来酸酐)的不饱和结合部位与烯烃系热塑性弹性体结合的方法。

[0211] 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酸性相对弱的羧基的不饱和化合物，并且具有羧基的不饱和化合物的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸和马来酸。

[0212] 烯烃系热塑性弹性体的市售品的实例包括Mitsui Chemicals,Inc.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)，Du Pont-Mitsui Polychemicals Co.,Ltd.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)，ELVALOY AC系列(例如，1125AC、1209AC、1218AC、1609AC、1820AC、1913AC、2112AC、2116AC、2615AC、2715AC、3117AC、3427AC和3717AC)，Sumitomo Chemical Co.,Ltd.的ACRYFT系列，Sumitomo Chemical Co.,Ltd.的EVATATE系列，Tosoh Corporation的ULTRACENE系列，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)。

[0213] 聚酯系热塑性弹性体

[0214] 聚酯系热塑性弹性体的实例包括其中至少聚酯形成结晶性的且熔点高的硬链段并且聚合物(例如，聚酯或聚醚)形成非结晶性的且玻璃化转变温度低的软链段的材料。

[0215] 形成硬链段的聚酯可以为芳香族聚酯。

[0216] 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。

芳香族聚酯的优选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。芳香族聚酯的其它实例包括源自二羧酸(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-磺基间苯二甲酸和其酯形成性衍生物)和分子量为300以下的二醇化合物(例如,脂肪族二醇如乙二醇、亚丙基二醇、五亚甲基二醇、六亚甲基二醇、新戊二醇和癸二醇,脂环族二醇如1,4-环己烷二甲醇和二羟甲基三环癸烷,和芳香族二醇如亚二甲苯基二甲醇、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-对三联苯和4,4'-二羟基-对四联苯)的聚酯。

[0217] 聚酯可以为其中使两种以上的二羧酸组分和两种以上的二醇组分组合的共聚聚酯。

[0218] 还可以以5mol%以内的量使多官能(至少三官能)羧酸组分如多官能羟基酸组分共聚。

[0219] 形成硬链段的聚酯的优选实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸亚甲酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸丁二醇酯,其中聚对苯二甲酸丁二醇酯是更优选的。

[0220] 形成软链段的聚合物的实例包括脂肪族聚酯和脂肪族聚醚。

[0221] 脂肪族聚醚的实例包括聚(氧化乙烯)二醇、聚(氧化丙烯)二醇、聚(氧化四亚甲基)二醇、聚(氧化六亚甲基)二醇、氧化乙烯和氧化丙烯的共聚物、聚(氧化丙烯)二醇的氧化乙烯加成聚合物、以及氧化乙烯和四氢呋喃的共聚物。

[0222] 脂肪族聚酯的实例包括聚(ε-己内酯)、聚庚内酯、聚辛内酯、聚己二酸丁二酯、和聚己二酸乙二酯。

[0223] 这些脂肪族聚醚和脂肪族聚酯当中,从聚酯嵌段共聚物的弹性的观点,形成软链段的聚合物优选为聚(氧化四亚甲基)二醇、聚(氧化丙烯)二醇的氧化乙烯加合物、聚(ε-己内酯)、聚(己二酸丁二酯)、和聚己二酸乙二酯是优选的。

[0224] 从韧性和低温柔软性的观点,形成软链段的聚合物的数均分子量优选为300至6000。从成形性的观点,硬链段(x)和软链段(y)的质量比(x:y)优选为99:1至20:80,更优选98:2至30:70。

[0225] 硬链段和软链段的组合的实例包括如上所述的硬链段和软链段的各个组合。

[0226] 其中,硬链段和软链段的组合优选为其中硬链段为聚对苯二甲酸丁二醇酯且软链段为脂肪族聚醚的组合,更优选其中硬链段为聚对苯二甲酸丁二醇酯且软链段为聚(氧化乙烯)二醇的组合。

[0227] 聚酯系热塑性弹性体的市售品的实例包括Du Pont-Toray Co.,Ltd.的HYTREL系列(例如,3046、5557、6347、4047和4767),和Toyobo Co.,Ltd.的PELPRENE系列(例如,P30B、P40B、P40H、P55B、P70B、P150B、P280B、P450B、P150M、S1001、S2001、S5001、S6001和S9001)。

[0228] 聚酯系热塑性弹性体可以通过借助公知方法,使形成硬链段的聚合物和形成软链段的聚合物共聚来合成。

[0229] 树脂材料的熔点通常为大约100℃至350℃。从轮胎的耐久性和生产性的观点,树脂材料的熔点优选为100℃至250℃,更优选120℃至250℃。

[0230] 树脂材料根据需要可以包括除了热塑性弹性体以外的组分。所述组分的实例包括橡胶、热塑性树脂、填料(如二氧化硅、碳酸钙和粘土)、防老剂、油、增塑剂、成色剂和耐候剂。

[0231] 树脂材料(轮胎骨架体)的由JIS K7113:1995规定的拉伸弹性模量优选为50MPa至1000MPa,更优选50MPa至800MPa,进一步优选50MPa至700MPa。当树脂材料的拉伸弹性模量为50MPa至1000MPa时,可以在保持轮胎骨架体的形状的同时有效进行轮胎对于轮辋的安装。

[0232] 树脂材料(轮胎骨架体)的由JIS K7113:1995规定的拉伸强度通常为大约15MPa至70MPa,优选17MPa至60MPa,更优选20MPa至55MPa。

[0233] 树脂材料(轮胎骨架体)的由JIS K7113:1995规定的拉伸屈服强度优选为5MPa以上,更优选5MPa至20MPa,进一步优选5MPa至17MPa。当树脂材料的拉伸屈服强度为5MPa以上时,轮胎对由在行驶期间施加至轮胎的负荷导致的变形的耐性可以得到改进。

[0234] 树脂材料(轮胎骨架体)的由JIS K7113:1995规定的拉伸屈服伸长率优选为10%以上,更优选10%至70%,进一步优选15%至60%。当树脂材料的拉伸屈服伸长率为10%以上时,弹性区域大并且可以良好地进行对于轮辋的安装。

[0235] 树脂材料(轮胎骨架体)的由JIS K7113:1995规定的拉伸断裂伸长率优选为50%以上,更优选100%以上,进一步优选150%以上,还进一步优选200%以上。当树脂材料的拉伸断裂伸长率为50%以上时,可以良好地进行对于轮辋的安装并且可以抑制由冲击引起的破坏。

[0236] 树脂材料(轮胎骨架体)的由ISO 75-2或ASTM D648规定的载荷挠曲温度(0.45MPa)优选为50℃以上,更优选50℃至150℃,进一步优选50℃至130℃。当载荷挠曲温度为50℃以上时,即使在轮胎的制造期间进行硫化的情况下,也可以抑制轮胎骨架体的变形。

[0237] 轮胎骨架体的马氏硬度(d1)、树脂层的马氏硬度(d2)和粘接层的马氏硬度(d3)优选满足$d1 \leqq d2 < d3$的关系。当树脂层的马氏硬度比粘接层的马氏硬度小但是大于或等于轮胎骨架体的马氏硬度时,形成轮胎骨架体的树脂材料与金属构件之间的刚性差可以有效缓和。结果,轮胎的耐久性可以得到进一步改进。

[0238] 以下,通过参照附图来说明本发明的轮胎的实施方案。以示意性的方式描述各图(图1A、1B、2、3和4),并且本文中所示的各构件的尺寸或形状为了容易理解而在必要时适当夸张。另外,在以下实施例中,金属-树脂复合体被应用于胎冠部,但是金属-树脂复合体也可以被应用于其他部分例如胎圈部。

[0239] [第一实施方案]

[0240] 图1A为轮胎10的一部分的截面的示意图。图1B为当轮胎10安装到轮辋上时轮胎10的胎圈部的截面图。如图1A所示,轮胎10具有与传统橡胶制轮胎相似的截面形状。

[0241] 轮胎10具有包括以下的轮胎骨架体17:与轮辋20的胎圈座21和轮辋凸缘22接触的一对胎圈部12;从胎圈部12沿轮胎径向延伸的胎侧部14;和连接一个胎侧部14的轮胎径向的外侧端和另一个胎侧部14的轮胎径向的外侧端的胎冠部16(外周部,对应于胎面)。轮胎骨架体17由树脂材料(例如,聚酰胺系热塑性弹性体)形成。

[0242] 轮胎骨架体17通过接合一对轮胎骨架体半体17A的赤道面而形成。各轮胎骨架体

半体17A具有由一体化成形的胎圈部12、胎侧部14和半宽度的胎冠部16构成的环状。

[0243] 将由钢丝帘线形成的环状胎圈芯18埋设入胎圈部12中。另外，由具有与形成轮胎骨架体17的树脂材料相比更好的密封性的橡胶形成的环状密封层24设置在胎圈部12的接触轮辋20的部分上或至少在胎圈部12的接触轮辋20的轮辋凸缘22的部分上。

[0244] 以金属-树脂复合体26的至少一部分埋设入胎冠部16中的方式，围绕胎冠部16，将金属-树脂复合体26(增强帘线)沿轮胎骨架体17的圆周方向以螺旋方式卷绕。另外，由具有与形成轮胎骨架体17的材料相比更好的耐磨耗性的橡胶形成的胎面30配置在金属-树脂复合体26的外侧。随后描述金属-树脂复合体26的细节。

[0245] 在本实施方案中，由于轮胎骨架体17由树脂材料形成，与传统的由橡胶形成的轮胎骨架体相反，其制造不需要硫化，可以使步骤简化，并且可以缩短时间。另外，由于轮胎骨架体半体17A具有相同的形状，所以其制造可以仅用一种模具来进行。

[0246] 尽管第一实施方案的轮胎10的轮胎骨架体17由单一的树脂材料形成，本发明的轮胎不限于此并且不同的树脂材料可以用于轮胎骨架体17的各部位(如胎侧部14、胎冠部16和胎圈部12等)。此外，增强材料(如由高分子材料或金属制成的纤维、帘线、无纺布和织物等)可以埋设入轮胎骨架体17中以便增强轮胎骨架体17。

[0247] 尽管第一实施方案的轮胎10的轮胎骨架体半体17A通过注射成形来成形，但是制造方法不限于此并且可以通过真空成形、加压成形、或熔铸等来成形。另外，尽管轮胎10由两个构件(轮胎骨架体半体17A)形成，但是制造方法不限于此并且可以通过使用低熔点金属的熔芯法(melted core method)、分裂芯法(split core method)、或吹塑成形等而由一个构件或三个以上的构件形成。

[0248] 在本实施方案中，作为钢丝帘线的环状胎圈芯18埋设入胎圈部12中。胎圈芯18可以为除了钢丝帘线以外的材料，如有机纤维帘线、树脂涂覆的有机纤维帘线、或硬质树脂。可以省略胎圈芯18，只要确保了胎圈部12的刚性并且可以进行对于轮辋20的安装即可。

[0249] 在本实施方案中，环状密封层24形成在胎圈部12的接触轮辋20的部分上、或者至少在胎圈部12的接触轮辋20的轮辋凸缘22接触的部分上。密封层24也可以形成在其中轮胎骨架体17(胎圈部12)接触胎圈座21的部分上。当橡胶用作密封层24的材料时，橡胶优选为与在用于传统橡胶制轮胎的胎圈部的外侧的橡胶相同的种类。如果轮胎骨架体17的树脂材料具有充分的对于轮辋20的密封性，则密封层24可以省略。

[0250] 密封层24可以由具有与形成轮胎骨架体17的树脂材料相比更好的密封性的热塑性树脂或热塑性弹性体形成。热塑性树脂的实例包括聚氨酯系树脂、烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚酯树脂;或这些树脂与橡胶或弹性体的共混物。热塑性弹性体的实例包括聚酯系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体、烯烃系热塑性弹性体、这些弹性体的组合、或这些弹性体与橡胶的共混物。

[0251] 图2示出本实施方案的轮胎10的截面图，其中金属-树脂复合体26埋设入轮胎骨架体17的胎冠部中。

[0252] 如图2中所示，金属-树脂复合体26以螺旋状的方式配置，并且金属-树脂复合体26的至少一部分埋设入胎冠部16中。在其中金属-树脂复合体26埋设入胎冠部16中的部分中，金属-树脂复合体26与形成胎冠部16(轮胎骨架体17)的树脂材料紧密接触。图2中的L表示在胎冠部16(轮胎骨架体17)中的金属-树脂复合体26的埋设深度。在实施方案中，深度L为

金属-树脂复合体26的直径D的1/2。

[0253] 金属-树脂复合体26具有以下结构：其中，金属构件27(例如，由捻合钢纤维形成的钢丝帘线)经由粘接层25用树脂层28覆盖。在金属-树脂复合体26的外侧，配置由橡胶制成的胎面30。像传统橡胶制充气轮胎一样，胎面30在与路面接触的表面上具有多个沟槽的胎面花纹。

[0254] 在本实施方案中，金属-树脂复合体26具有包含热塑性弹性体的树脂层28并且紧密地埋设入由与包含于树脂层28中的热塑性弹性体相同种类的树脂材料形成的轮胎骨架体17中。在该情况下，确保了树脂层28与轮胎骨架体17的大的接触面积，从而改进金属-树脂复合体26与轮胎骨架体17的粘接耐久性。结果，可以获得具有优异的耐久性的轮胎。

[0255] 金属-树脂复合体26相对于胎冠部16的埋设深度(L)优选为金属-树脂复合体26的直径(D)的1/5以上，更优选大于1/2。在更优选的实施方案中，金属-树脂复合体26全部埋设入胎冠部16中。当L大于D的1/2时，抑制了金属-树脂复合体26从埋设部突出(protrusion)。当金属-树脂复合体26全部埋设入胎冠部16中时，获得平坦的表面(外周面)，并且即使当将构件配置在其中埋设了金属-树脂复合体26的胎冠部16上时，也抑制空气进入金属-树脂复合体26的周围。

[0256] 对覆盖金属构件27的树脂层28的厚度没有特别限制。树脂层28的平均厚度优选为0.2mm至4.0mm，更优选0.5mm至3.0mm，进一步优选0.5mm至2.5mm。

[0257] 在本实施方案中，尽管胎面30由橡胶制成，但是代替橡胶，胎面30也可以由展现与形成轮胎骨架体17的树脂材料相比更好的耐磨耗性的热塑性树脂材料而形成。

[0258] 以下，说明第一实施方案的轮胎的制造方法。

[0259] (轮胎骨架体成形步骤)

[0260] 首先，将通过由薄金属材料形成的支承环支承的一对轮胎骨架体半体彼此面对地配置。然后，以与轮胎骨架体半体的接合部的外周面接触的方式来设置接合模具。接合模具构成为向轮胎骨架体半体的接合部(对接部)的周围部分(未示出)施加预定压力。然后，在高于用于轮胎骨架体的树脂材料(本实施方案中，聚酰胺系热塑性弹性体)的熔点(或软化点)的温度下，向轮胎骨架体半体的接合部的周围部分施加压力，由此接合部熔融并且将轮胎骨架体半体热熔接，并且形成轮胎骨架体17。

[0261] (金属-树脂复合体成形步骤)

[0262] 接下来，说明金属-树脂复合体成形步骤。将金属构件27从卷轴展开，并且洗涤其表面。随后，将金属构件27用从挤出机挤出的用于形成粘接层的树脂材料覆盖以形成粘接层25。将其进一步用从挤出机挤出的树脂材料覆盖以形成树脂层28，从而获得金属-树脂复合体26。将金属-树脂复合体26卷绕在卷轴58上。

[0263] (金属-树脂复合体卷绕步骤)

[0264] 接下来，参考图3将描述金属-树脂复合体卷绕步骤。图3是表明使用加热器和辊来使金属-树脂复合体26设置在轮胎骨架体的胎冠部上的操作的图。

[0265] 在图3中，金属-树脂复合体供给设备56装配有：围绕其卷绕了金属-树脂复合体26的卷轴58；在卷轴58的沿金属-树脂复合体26的传送方向下游侧配置的加热设备59；在卷轴58的沿金属-树脂复合体26的传送方向下游侧配置的第一辊60、使第一辊60接近轮胎表面而移动的第一圆筒62；在第一辊60的沿金属-树脂复合体26的传送方向下游侧配置的第二

辊64;和使第二辊64接近轮胎表面而移动的第二圆筒66。第二辊64也可以用作由金属制成的冷却辊。将第一辊60或第二辊64的表面用氟树脂(本实施方案中,TEFLON(注册商标))涂覆以抑制熔融或软化的树脂材料的附着。通过使用该设备,加热的金属-树脂复合体与轮胎骨架体的树脂牢固地一体化。

[0266] 加热设备59装配有用于产生热风的加热器70和风扇72。进一步,加热设备59装配有:具有其中供给了所产生的热风并且使金属-树脂复合体26经过的空间的加热箱74,和排出已加热的金属-树脂复合体26的排出口76。

[0267] 在该步骤中,首先,升高加热设备59的加热器70的温度,并且将热风通过由风扇72的旋转产生的风输送至加热箱74。然后,将金属-树脂复合体26从卷轴58展开并且传送至加热箱74内,并且加热(例如,大约100℃至250℃的温度)。使加热的金属-树脂复合体26经过排出口76而传送,并且在恒定的张力下以螺旋状的方式围绕在沿图3中R示出的方向旋转的轮胎骨架体17的胎冠部16卷绕。当金属-树脂复合体26的树脂层接触胎冠部16时,与金属-树脂复合体26的树脂层接触的部分的胎冠部16的树脂材料熔融或软化,并且树脂层与胎冠部16熔接并且一体化。此时,由于金属-树脂复合体26也与相邻的金属-树脂复合体26熔接,金属-树脂复合体26以在其间不形成间隙的方式卷绕,从而抑制空气进入其中埋设了金属-树脂复合体26的部分。

[0268] 金属-树脂复合体26的埋设深度(L)可以通过金属-树脂复合体26的加热温度、施加于金属-树脂复合体26上的张力、和第一辊60的压力等调节。在本实施方案中,调节条件以使L为金属-树脂复合体26的直径(D)的1/5以上。

[0269] 随后,将带状的胎面30围绕其中埋设了金属-树脂复合体26的轮胎骨架体17的外周面卷绕,并且将其在硫化罐或模具中进行加热(硫化)。胎面30可以由未硫化橡胶或硫化橡胶形成。

[0270] 然后,将由硫化橡胶形成的密封层24使用粘接剂等粘接至轮胎骨架体17的胎圈部12,由此获得轮胎10。

[0271] 在第一实施方案的轮胎制造方法中,尽管轮胎骨架体半体17A的接合通过用接合模具加热来进行,但是本发明不限于此。例如,可以通过高频加热器等来进行加热。可选择地,轮胎骨架体半体17A可以通过以下来接合:将其借助使用热风或红外线加热而预先软化或熔融,用接合模具加压。

[0272] 在第一实施方案的轮胎的制造方法中,尽管金属-树脂复合体供给设备56具有两个辊(第一辊60和第二辊64),但本发明不限于此。例如,金属-树脂复合体供给设备56可以具有这些辊的任一个(即,单辊)。

[0273] 在第一实施方案的轮胎的制造方法中,尽管在已经加热的与金属-树脂复合体26接触的部分中将轮胎骨架体17的表面熔融或软化,但本发明不限于此。例如,通过将胎冠部16的表面借助使用热风产生器加热而不加热金属-树脂复合体26,可以进行金属-树脂复合体26埋设入胎冠部16中。

[0274] 在第一实施方案的轮胎的制造方法中,尽管金属-树脂复合体26的加热通过使用加热器和风扇来进行,但本发明不限于此。例如,金属-树脂复合体26可以直接用辐射热(例如,红外线)加热。

[0275] 在第一实施方案的轮胎的制造方法中,尽管其中埋设了金属-树脂复合体26的热

塑性树脂材料的熔融或软化的部分通过由金属制成的第二辊64来冷却，但本发明不限于此。例如，熔融或软化的部分可以由冷风来冷却。

[0276] 为了容易制造，金属-树脂复合体26的卷绕以螺旋状方式来进行。然而，金属-树脂复合体26的卷绕可以以不同的方式例如在宽度方向上以不连续方式放置来进行。

[0277] 通过第一实施方案的轮胎的制造方法生产的轮胎是无内胎轮胎(即，通过将胎圈部12安装至轮辋20，在轮胎10和轮辋20之间形成气室)。然而，本发明不限于此。例如，轮胎可以具有不同的结构例如完整的内胎形状。

[0278] [第二实施方案]

[0279] 接下来，参考图4来说明第二实施方案的轮胎。图4是第二实施方案的轮胎的截面图。轮胎在轮胎骨架体的胎冠部上具有增强帘线覆盖层，并且增强帘线覆盖层包括在其中埋设的金属构件(增强金属帘线)。

[0280] 如图4中所示，第二实施方案的轮胎在轮胎骨架体的胎冠部16上具有增强帘线覆盖层29，并且金属构件27埋设入增强帘线覆盖层29中。进一步，胎面30配置在增强帘线覆盖层29上。除了该结构以外，第二实施方案的轮胎具有与第一实施方案的轮胎相似的结构，并且将相同的构件由相同的附图标记表示。

[0281] 如图4中所示，第二实施方案的轮胎在轮胎骨架体的胎冠部16上具有增强帘线覆盖层29，并且金属构件27围绕轮胎骨架体17配置并且埋设入增强帘线覆盖层29中。

[0282] 金属构件27的一部分经由粘接层25埋设入胎冠部16中。增强帘线覆盖层29的材料可以与第一实施方案的树脂层28的材料相同。粘接层25由酸改性的聚丙烯形成。

[0283] 增强帘线覆盖层29的厚度没有特别限制。从耐久性和对轮胎骨架体17和胎面30的粘接性的观点，平均厚度优选为大约0.2mm至4.0mm，更优选0.5mm至3.0mm，进一步优选0.5mm至2.5mm。

[0284] 增强帘线覆盖层29的弹性模量优选高于形成轮胎骨架体17的树脂材料的弹性模量且低于金属构件27的弹性模量。进一步，当增强帘线覆盖层29的弹性模量为形成轮胎骨架体17的树脂材料的弹性模量的20倍以下时，胎冠部不会过硬，并且容易地进行与轮辋的连接。

[0285] 在以下，说明第二实施方案的轮胎的制造方法。

[0286] [轮胎骨架体形成步骤]

[0287] 首先，以与第一实施方案相同的方式，制备轮胎骨架体半体17A，并且通过用接合模具加热和加压而由此形成轮胎骨架体17。

[0288] [金属-树脂复合体卷绕步骤]

[0289] 用于制造第二实施方案的轮胎的设备与用于第一实施方案中的相似。金属构件27卷绕在图3中示出的金属-树脂复合体供给设备56中的卷轴58上。接着，以与第一实施方案相似的方式，金属构件27以其一部分埋设入轮胎骨架体17的外周部中的方式围绕轮胎骨架体17卷绕。在第二实施方案的轮胎的制造方法中，如下所述，在形成增强帘线覆盖层29之后，将金属构件27经由粘接层25埋设入增强帘线覆盖层29中。因此，在第二实施方案的方法中，相对于胎冠部16的金属构件27的埋设深度(L)优选为金属构件27的直径(D2)的1/5以下。

[0290] [层叠步骤]

[0291] 接着，增强帘线覆盖层29通过借由使用挤出机等(未示出)，将形成树脂层28的组合物施加在其中埋设了金属构件27的轮胎骨架体17的外周部上来形成。在增强帘线覆盖层29上，配置带状的未硫化状态的缓冲橡胶。在缓冲橡胶上，配置带状的胎面30，在硫化罐或模具中进行热处理(硫化)。胎面30可以为未硫化橡胶或硫化橡胶。

[0292] 然后，由硫化橡胶制成的密封层24用粘接剂等粘接至轮胎骨架体17的胎圈部12，从而得到第二实施方案的轮胎10。

[0293] 在第二实施方案的轮胎中，通过将增强帘线覆盖层29设置在轮胎骨架体17的外周面上，金属构件27可以与第一实施方案的轮胎相比更牢固地固定在轮胎骨架体17上。

[0294] 尽管第二实施方案的轮胎，与第一实施方案相似，金属构件27以螺旋状方式配置在胎冠部16上。然而，金属构件27可以以在宽度方向上不连续的方式配置。

[0295] 此外，尽管金属-树脂复合体用作本实施方案的胎冠部的增强帘线，但是可以使用金属-树脂复合体作为胎圈部的胎圈芯或其它部分。

[0296] 用于说明本公开的轮胎的上述实施方案记载为一个实例，并且可以在本公开的范围内以各种方式修改。还注意的是，本公开的范围不限于上述实施方案。

[0297] 以下为本公开的轮胎的示例性实施方案。

[0298] <1>一种轮胎，其包括：包含树脂材料且为环状的轮胎骨架体、和金属-树脂复合体，

[0299] 所述金属-树脂复合体具有其中金属构件、粘接层和树脂层依次配置的结构，并且所述轮胎满足以下条件(1)至(3)：

[0300] (1)所述粘接层包含作为第一树脂的酸改性的聚烯烃和作为第二树脂的不同于酸改性的聚烯烃的树脂，并且所述第一树脂的含量为所述粘接层中的全部树脂的50质量%以上；

[0301] (2)所述粘接层的-10℃下的储能弹性模量为850MPa以下；

[0302] (3)所述粘接层的140℃下的储能弹性模量为1.5MPa以上。

[0303] <2>根据<1>的轮胎，其中，所述粘接层的23℃下的储能弹性模量为40MPa至230MPa。

[0304] <3>根据<1>或<2>的轮胎，其中所述第一树脂包含酸改性的聚丙烯并且所述第二树脂包含选自由无规立构聚丙烯和α-烯烃系弹性体组成的组的至少一种。

[0305] <4>根据<1>至<3>任一项的轮胎，其中所述轮胎骨架体中的所述树脂材料的50质量%以上包含选自由聚酰胺树脂和聚酰胺系热塑性弹性体组成的组的至少一种。

[0306] [实施例]

[0307] 以下，参照实施例更详细地说明本发明。然而，本发明不限于这些实施例。

[0308] [实施例1]

[0309] <金属-树脂复合体的制备>

[0310] 金属-树脂复合体通过第一实施方案的轮胎的制造方法中所述的步骤来制备。具体地，将粘接层围绕金属构件通过附着借助加热而熔融的包括酸改性的聚丙烯A(80质量份)和无规立构聚丙烯A(20质量份)的树脂组合物而形成100μm的平均厚度。作为金属构件，使用通过捻合平均直径为0.35mm的五根单丝(钢丝，强度：280N，伸长率：3%)制造的平均直径为1.15mm的复丝。

[0311] 然后，平均厚度为400μm的树脂层通过将粘接层用从挤出机挤出的聚酰胺系热塑性弹性体(来自UBE Industries,Ltd.的XPA9055)覆盖，并且冷却来形成。

[0312] 由此制备了具有其中金属构件的外周经由包含热熔粘接剂和炭黑的粘接层覆盖有树脂层的结构的金属-树脂复合体。

[0313] <具有金属-树脂复合体的轮胎的制备>

[0314] 通过上述第一实施方案的轮胎的制造方法来制备轮胎。具体地，以上制备的金属-树脂复合体围绕由聚酰胺系热塑性弹性体形成的轮胎骨架体的外周(胎冠部)配置，并且其上配置胎面橡胶，从而获得生胎。接着，生胎通过在150℃下加热30分钟而进行胎面橡胶的硫化。获得的轮胎的尺寸为245/35R18。

[0315] [实施例2至24和比较例1至7]

[0316] 除了形成粘接层的树脂组合物的配方如表1中示出来改变以外，以与实施例1相同的方式来制备金属-树脂复合体和轮胎。在实施例9至14中，炭黑母料(BLACK PBF-640，来自Resino Color Industry Co.,Ltd.)的炭黑的量(质量份)如表1中示出。

[0317] 用于形成粘接层的树脂的细节如下。

[0318] 第一树脂A:酸改性的聚丙烯(ADMER QE060,Mitsui Chemicals,Inc.)

[0319] 第一树脂B:酸改性的聚丙烯(MODIC P555,Mitsubishi Chemical Corporation))

[0320] 第一树脂C:酸改性的聚丙烯(ADMER QF500,Mitsui Chemicals,Inc.)

[0321] 第二树脂A:无规立构聚丙烯(TAFTHREN T1712,Sumitomo Chemical Co.,Ltd.)

[0322] 第二树脂B:α-烯烃系弹性体(TAFMER PN3560,Mitsui Chemicals,Inc.)

[0323] <储能弹性模量的测量)

[0324] 用于形成粘接层的树脂组合物的-10℃、23℃和140℃下的储能弹性模量通过使用动态粘弹性试验机(TA Instruments Japan Inc.,ARESI)在温度为-20℃至145℃，测量频率为20Hz且动态应变为0.1％下测量。

[0325] <高温耐久性(耐热性)的评价>

[0326] 硫化后的轮胎的状态通过以下标准来评价。当评价为A或B时，认为轮胎具有优异的高温耐久性。

[0327] (评价标准)

[0328] A:在硫化后不存在变形或膨胀。

[0329] B:在一些情况下，硫化后存在局部的变形或膨胀。

[0330] C:在一些情况下，硫化后存在变形或膨胀。

[0331] <室温耐久性的评价>

[0332] 将轮胎的内压调节至3.0kg/cm^{2}并且在25±2℃的环境中放置24小时。然后，再调节空气压，并且使轮胎在直径为大约3m的鼓上在施加JIS负荷两倍的负荷的同时在60km/h下行驶20,000km的最大距离。

[0333] 测量直至故障(发生脱线(wild wire)等)的轮胎的行驶距离，并且根据以下标准来评价。行驶距离越长，表示轮胎的耐久性越好。当评价结果为A或B时，认为在实用方面是优选的。

[0334] A:轮胎完成20,000km的行驶距离

[0335] B:直至发生故障的行驶距离为10,000km至小于20,000km

[0336] C:直至发生故障的行驶距离小于10,000km

[0337] <耐低温冲击性>

[0338] 粘接层的耐低温冲击性根据JIS K 7111-1:2012中规定的方法来评价。通过使用由用于形成实施例或比较例的金属-树脂复合体的粘接层的树脂组合物制备的试验片来进行评价。结果通过以下标准来评价。当评价结果为A或B时,认为展现良好的耐低温冲击性。

[0339] (评价标准)

[0340] A:由夏比冲击试验机(0.5J,-10℃,有缺口)破坏的试验片的数目为5个中的0个。

[0341] B:由夏比冲击试验机(0.5J,-10℃,有缺口)破坏的试验片的数目为5个中的1至4个

[0342] C:由夏比冲击试验机(0.5J,-10℃,有缺口)破坏的试验片的数目为5个中的5个。

[0343] <低温耐久性>

[0344] 将轮胎的内压调节至3.0kg/cm^{2}并且在-10±2℃的环境中放置24小时。然后,再调节空气压,并且在-10±2℃的环境下,使轮胎在直径为大约3m的鼓上在施加JIS负荷同时在60km/h下行驶6,000km的最大距离。

[0345] 测量直至故障(发生脱线(wild wire)等)的轮胎的行驶距离,并且根据以下标准来评价。行驶距离越长,表示轮胎的耐久性越好。当评价结果为A或B时,认为在实用方面是优选的。

[0346] A:轮胎完成6,000km的行驶距离

[0347] B:直至故障的行驶距离小于6,000km

[0348] <乘坐品质>

[0349] 将轮胎安装至乘用车的四个轮,并且在试验过程中进行行驶试验。通过基于对照轮胎(具有橡胶轮胎骨架体的轮胎)的以下相对基准基于试验驾驶员的感受来评价乘坐品质。

[0350] +1:乘坐品质比对照轮胎更好

[0351] 0:乘坐品质等同于对照轮胎

[0352] -1:乘坐品质比对照轮胎更差

[0353]

表1

		实施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
树脂组合物(质量份)	第一树脂 A	80	70	60	50	90	80	70	60	50	50	50	60	60	60	
	第一树脂 B															56
	第一树脂 C															
	第二树脂 A	20	30	40	50					50	50	50				44
	第二树脂 B					10	20	30	40				40	40	40	
	炭黑	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	5	1	3	5	0
储能弹性模量(G')	−10℃	820	781	743	704	778	659	540	422	675	748	822	405	449	493	826
	23℃	221	163	105	47	277	216	155	95	45	50	55	91	101	111	119
	140℃	3.3	2.7	2.1	1.5	3.7	3.0	2.3	1.5	1.5	1.6	1.8	1.5	1.6	1.8	7.0
评价	高温耐久性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A
	室温耐久性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A
	耐低温冲击性	B	B	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	低温耐久性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	乘坐品质	+1	+1	+1	+1	0	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

		比较例														
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	1	2	3	4	5	6
树脂组合物(质量份)	第一树脂 A										100	90	50			
	第一树脂 B	52	50	70	50									100	90	
	第一树脂 C					70	60	50	80	50						100
	第二树脂 A	48	50			30	40	50				10				
	第二树脂 B			30	50				20	50			50		10	
	炭黑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
储能弹性模量(G')	−10℃	809	800	615	344	817	776	736	690	317	897	859	303	1,020	885	938
	23℃	85	68	226	49	210	135	61	278	44	337	279	34	490	402	434
	140℃	6.0	6.0	8.0	3.0	11.0	9.0	6.0	12.0	3.0	4.4	3.8	0.8	16.0	14.0	18.0
评价	高温耐久性	A	A	A	B	A	A	A	A	B	B	B	C	A	A	A
	室温耐久性	A	A	A	B	A	A	A	A	B	B	B	C	A	A	A
	耐低温冲击性	B	B	A	A	B	B	B	A	A	C	C	A	C	C	C
	低温耐久性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B	B	B
	乘坐品质	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0	+1	−1	0	+1	−1	−1	−1

[0354] 如表1中示出，实施例中制备的轮胎在宽的温度范围内展现优异的耐久性。

[0355] 与实施例相比，其中粘接层的-10℃下的储能弹性模量大于850MPa的比较例1、2、4

和5的轮胎在耐低温冲击性和低温耐久性上展现差的结果。

[0356] 与实施例相比，其中粘接层的140℃下的储能弹性模量小于1.5MPa的比较例3的轮胎在室温耐久性或高温耐久性上展现差的结果。

[0357] 日本专利申请特开No.2015-245424的公开通过参考并入本文中。记载于本说明书中的全部文献、专利申请和技术标准以与各个独立的文献、专利申请或技术标准具体且独立地记载以作为参考并入相同的程度作为参考并入本文中。

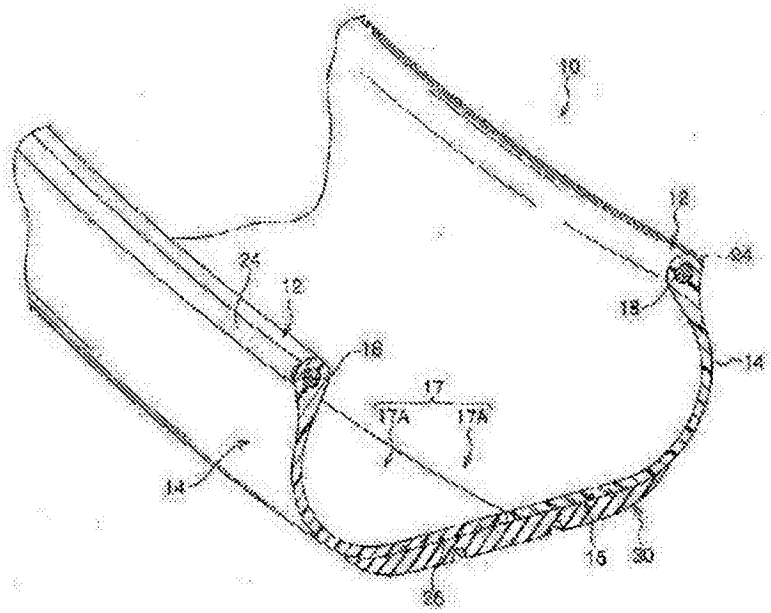


图1A

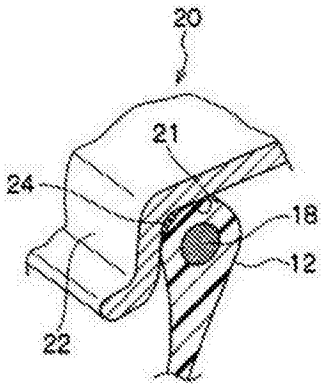


图1B

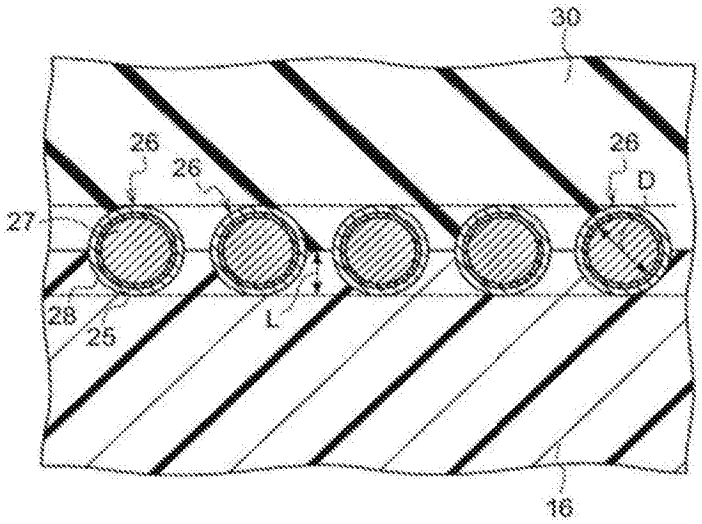

30
26
26
26
D
27
28
25
L
16

图2

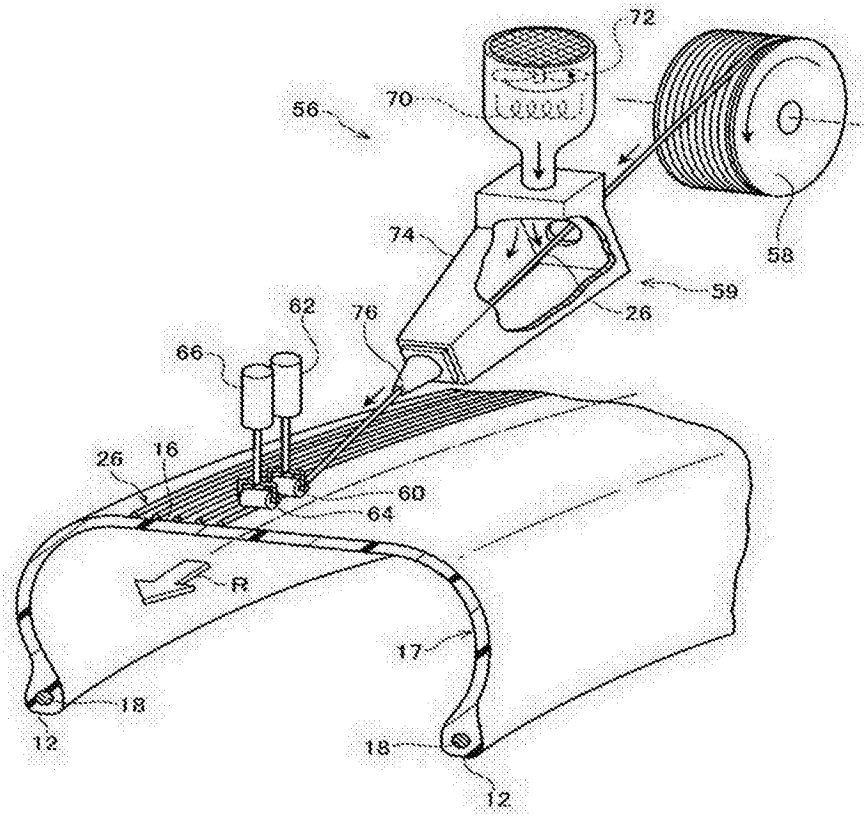

72
70
56
74
58
59
26
62
76
66
26
16
60
64
R
17
18
12
18
12

图3

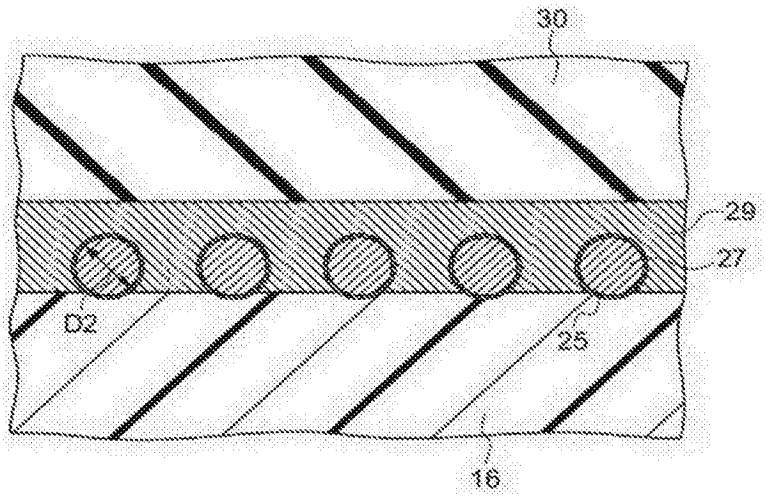


图4