

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年10月2日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/156740 A1

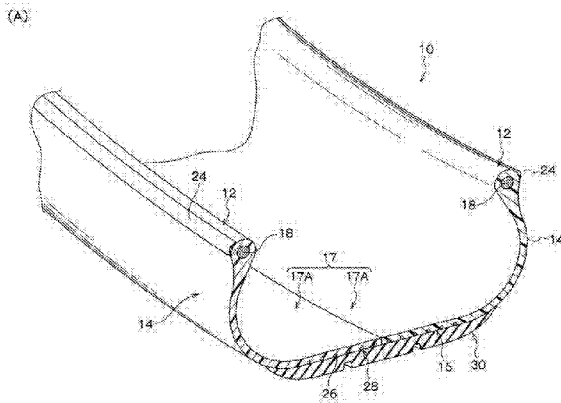
- (51) 国際特許分類:
C08G 69/44 (2006.01) C08G 69/40 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056996
- (22) 国際出願日: 2014年3月14日(14.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-074648 2013年3月29日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 本城 温子(HONJO, Atsuko); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 高 瞳(GAO, Tong); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 筆本 啓之(FUDEMOTO, Hiroyuki); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

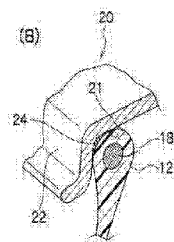
(54) Title: TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ

[図1A]



[図1B]



(57) Abstract: Provided is a tire which has a circular tire framework that is formed with a resin material, the resin material comprising a thermoplastic elastomer polyamide that has a soft segment and a hard segment the degree of crystallinity of which is 14 to 26% in the molecule.

(57) 要約: 樹脂材料で形成され且つ環状のタイヤ骨格体を有し、前記樹脂材料は、分子内にソフトセグメントと結晶化度が14%~26%のハードセグメントとを有するポリアミド系熱可塑性エラストマーを含むタイヤ。



WO 2014/156740 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : タイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、リムに装着されるタイヤにかかり、特に、タイヤケースの少なくとも一部が樹脂材料で形成されたタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来、乗用車等の車両には、ゴム、有機繊維材料、スチール部材などから構成された空気入りタイヤが用いられている。従来空気入りタイヤに用いられている一般的なゴム材料は、耐熱性などには問題はない。しかし、タイヤ製造工程において、混練、シーティング、成形及び加硫といった複数の工程を経るのが通常であり、生産性の向上が求められていた。

[0003] これに対し、近年では、軽量化や、成形の容易さ、リサイクルのしやすさから、樹脂材料、特に熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーなどをタイヤ材料として用いることが検討されている。例えば、特開2003-104008号公報などには、熱可塑性の高分子材料を用いて成形された空気入りタイヤが開示されている。これら熱可塑性の高分子材料（熱可塑性樹脂）は、射出成形が可能であるなど、生産性の向上の観点から有利な点が多い。

[0004] また、前記熱可塑性の高分子材料としてポリアミド系熱可塑性エラストマーを用いたタイヤが提案されている（特開2012-46030号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 熱可塑性の高分子材料を用いたタイヤは、ゴム製の従来タイヤと比べて、製造が容易で且つ低コストである。しかし、タイヤ骨格体がカーカスプライなどの補強部材を内装しない均一な熱可塑性高分子材料で形成されている場合には、ゴム製の従来タイヤと比べて耐圧性等の観点で改良の余地がある。

特に、通常ゴム製の従来タイヤではカーカスやプライを用いることでタイ

ヤに内圧をかけた際の形状保持を行っている。一方、上述のように高分子材料（樹脂）を用いたタイヤにおいては、カーカスやプライ等の補強部材を必須の構成要素とはせずに、例えば、タイヤ周方向にスチールコードで箍（たが）をかける態様が提案されている。このように、高分子材料を用いたタイヤにおいては、サイド部に補強部材を用いないことも想定されるため、高分子材料自体で耐圧性を確保できることが求められている。

[0006] 本発明は、前記事情を踏まえ、樹脂材料を用いて形成され、耐圧性に優れたタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 樹脂材料で形成され且つ環状のタイヤ骨格体を有し、前記樹脂材料は、分子内にソフトセグメントと結晶化度が14%～26%のハードセグメントとを有するポリアミド系熱可塑性エラストマーを含むタイヤである。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、樹脂材料を用いて形成され、耐圧性に優れたタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [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]本実施形態のタイヤのタイヤケースのクラウン部に補強コード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]コード加熱装置、及びローラ類を用いてタイヤケースのクラウン部に補強コードを埋設する動作を説明するための説明図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のタイヤは、樹脂材料で形成され且つ環状のタイヤ骨格体を有し、前記樹脂材料は、分子内にソフトセグメントと結晶化度が14%～26%のハードセグメントとを有するポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む。

[0011] 本発明のタイヤは、本発明におけるタイヤ骨格体が、分子内にソフトセグ

メントと結晶化度が14%~26%のハードセグメントとを有するポリアミド系熱可塑性エラストマーを含むポリアミド系熱可塑性エラストマーを含んで構成されるため、内圧に対する耐圧性に優れる。また、本発明のタイヤは、射出成形によってタイヤ骨格体を形成することも可能であることから、生産性に優れる。

[0012] 《樹脂材料》

上述のように前記タイヤは、樹脂材料を用いたタイヤ骨格体を有する。前記樹脂材料は、少なくとも、分子内にソフトセグメントと結晶化度が14%~26%のハードセグメントとを有するポリアミド系熱可塑性エラストマーを含むポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む。

前記樹脂材料は、ポリアミド系熱可塑性エラストマー以外の熱可塑性エラストマーや任意の成分を含んでいてもよいが、分子内にソフトセグメントと結晶化度が14%~26%のハードセグメントとを有するポリアミド系熱可塑性エラストマーの含有量が30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることが更に好ましく、70質量%以上であることが特に好ましい。また、本明細書において「樹脂」とは、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を含む概念であるが、天然ゴムは含まない。

[0013] (ポリアミド系熱可塑性エラストマー)

本発明において、「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からなる熱可塑性樹脂材料であって、ハードセグメントを構成するポリマーの主鎖にアミド結合(-CONH-)を有するものを意味する。

ポリアミド系熱可塑性エラストマーを、単に「TPA」(Thermoplastic Amide elastomer)と称することもある。

[0014] 前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーとしては、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構成し、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

セグメントを構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結合部として、ジカルボン酸等の鎖長延長剤を用いてもよい。

[0015] −ハードセグメント−

本発明において、前記ハードセグメントは、結晶化度が14%〜26%である。

ハードセグメントの結晶化度は、タイヤを構成する樹脂材料の弾性、剛性等に影響を与え、ハードセグメントの結晶化度が14%未満であると、樹脂材料の剛性が小さく、タイヤとしての耐圧性が不十分である。ハードセグメントの結晶化度が26%を超えると、樹脂材料の剛性が大き過ぎて、例えば、タイヤにリム組みすることが困難である。

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の結晶化度は、15%〜26%であることが好ましく、17%〜26%であることがより好ましい。

[0016] 本発明において、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の結晶化度は、示差走査型熱量分析(DSC)装置〔ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社製、DSC Q2000〕を用い、次のようにして測定される値である。

ポリアミド系熱可塑性エラストマーを、0℃から200℃まで10℃/分で昇温することにより、ハードセグメントの結晶部の融解熱量を測定し、結晶化度を算出する。この際、融解熱量は融解開始温度から融解終了温度までのベースラインを引き、求める。

[0017] 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の結晶化度は、ハードセグメントを形成するポリアミドの構成、ポリアミド系熱可塑性エラストマーの合成条件(特に温度条件)、タイヤ作成時の射出成型、押出成型等の成形条件、タイヤ作製後のタイヤ加熱条件等により制御することができる。

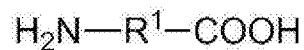
まず、ハードセグメントを形成するポリアミドの分子構造について説明す

る。

[0018] 前記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を用いて合成されるポリアミドを挙げることができる。

[0019] [化1]

一般式（１）



[0020] 一般式（１）中、 R^1 は、炭素数２～２０の炭化水素の分子鎖、又は、炭素数２～２０のアルキレン基を表す。

[0021] [化2]

一般式（２）



[0022] 一般式（２）中、 R^2 は、炭素数３～２０の炭化水素の分子鎖、又は、炭素数３～２０のアルキレン基を表す。

[0023] 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又は炭素数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又は炭素数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又は炭素数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又は炭素数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又は炭素数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又は炭素数１０～１５のアルキレン基が特に好ましい。

前記一般式（１）又は一般式（２）で表されるモノマーとしては、 ω -ア

ミノカルボン酸やラクタムが挙げられる。また、前記ハードセグメントを形成するポリアミドとしては、これら ω -アミノカルボン酸やラクタムの重縮合体や、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。

[0024] 前記 ω -アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、10-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などの炭素数5~20の脂肪族 ω -アミノカルボン酸等を挙げることができる。また、ラクタムとしては、ラウリルラクタム、 ϵ -カプロラクタム、ウンデカンラクタム、 ω -エナントラクタム、2-ピロリドンなどの炭素数5~20の脂肪族ラクタムなどを挙げることができる。

前記ジアミンとしては、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などの炭素数2~20の脂肪族ジアミンなど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、 $\text{HOOC}-(\text{R}^3)_m-\text{COOH}$ (R^3 : 炭素数3~20の炭化水素の分子鎖、 m : 0又は1)で表すことができ、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの炭素数2~22の脂肪族ジカルボン酸を挙げることができる。

[0025] 前記ハードセグメントを形成するポリアミドとしては、 ϵ -カプロラクタムを開環重縮合したポリアミド(ポリアミド6)、ウンデカンラクタムを開環重縮合したポリアミド(ポリアミド11)、ラウリルラクタムを開環重縮合したポリアミド(ポリアミド12)、12-アミノドデカン酸を重縮合したポリアミド(ポリアミド12)、ジアミンと二塩基酸との重縮合ポリアミド(ポリアミド66)又は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）等を挙げることができる。

[0026] 前記ポリアミド6は、例えば、 $\{CO-(CH_2)_5-NH\}_n$ （ n は任意の繰り返し単位数を表す）で表すことができ、例えば、 n としては2～100が好ましく、3～50が更に好ましい。

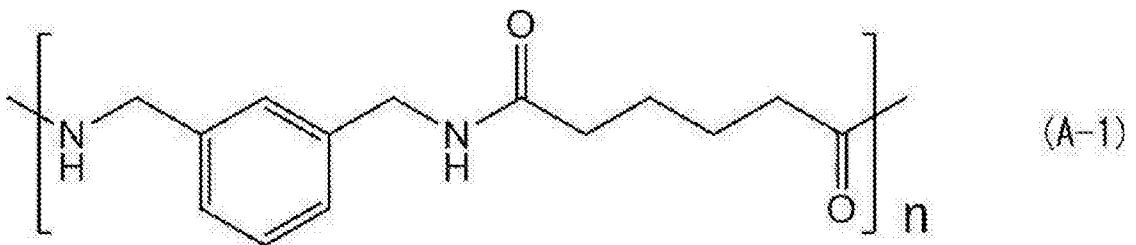
前記ポリアミド11は、例えば、 $\{CO-(CH_2)_{10}-NH\}_n$ （ n は任意の繰り返し単位数を表す）で表すことができ、例えば、 n としては2～100が好ましく、3～50が更に好ましい。

前記ポリアミド12は、例えば、 $\{CO-(CH_2)_{11}-NH\}_n$ （ n は任意の繰り返し単位数を表す）で表すことができ、例えば、 n としては2～100が好ましく、3～50が更に好ましい。

前記ポリアミド66は、例えば、 $\{CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH\}_n$ （ n は任意の繰り返し単位数を表す）で表すことができ、例えば、 n としては2～100が好ましく、3～50が更に好ましい。

[0027] また、メタキシレンジアミンを構成単位として有するアミドMXは、例えば、下記構成単位（A-1）〔（A-1）中、 n は任意の繰り返し単位数を表す〕で表わすことができ、例えば、 n としては2～100が好ましく、3～50が更に好ましい。

[0028] [化3]



[0029] 前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントとして、 $-[CO-(CH_2)_{11}-NH]-$ で表される単位構造を有するポリアミド（ポリアミド12）を有することが好ましい。上述のようにポリアミド12は、ラウリルラクタムを開環重縮合すること又は12-アミノドデカン酸を重縮合することで得ることができる。

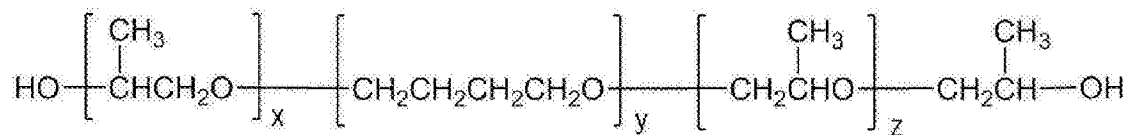
[0030] ソフトセグメントー

前記ソフトセグメントを形成するポリマーとしては、例えば、ポリエステルや、ポリエーテルが挙げられる。ポリエーテルとしては、例えば、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（PTMG）、ABA型トリブロックポリエーテルジオール等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を用いることができる。また、ポリエーテルの末端にアニ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を用いることができ、例えば、ABA型トリブロックポリエーテルジアミンを用いることができる。

[0031] ここで、「ABA型トリブロックポリエーテルジオール」とは、下記一般式(3)に示されるポリエーテルを挙げることができる。

[0032] [化4]

一般式(3)



[0033] 一般式(3)中、x及びzは、それぞれ独立に1~20の整数を表す。yは、4~50の整数を表す。

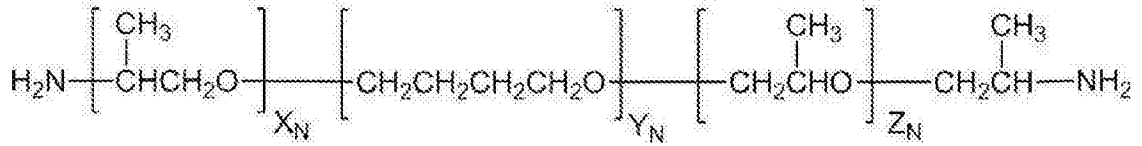
[0034] 前記一般式(3)において、x及びzとしては、それぞれ、1~18の整数が好ましく、1~16の整数が更に好ましく、1~14の整数が特に好ましく、1~12の整数が最も好ましい。また、前記一般式(3)において、yとしては、5~45の整数が好ましく、6~40の整数が更に好ましく、7~35の整数が特に好ましく、8~30の整数が最も好ましい。

[0035] また、「ABA型トリブロックポリエーテルジアミン」とは、下記一般式(N)に示されるポリエーテルジアミンを挙げることができる。

[0036]

[化5]

一般式 (N)



[0037] 一般式 (N) 中、 X_N 及び Z_N は、それぞれ独立に 1 ~ 20 の整数を表す。

Y_N は、4 ~ 50 の整数を表す。

[0038] 前記一般式 (N) において、 X_N 及び Z_N としては、それぞれ、1 ~ 18 の整数が好ましく、1 ~ 16 の整数が更に好ましく、1 ~ 14 の整数が特に好ましく、1 ~ 12 の整数が最も好ましい。また、前記一般式 (N) において、 Y_N としては、5 ~ 45 の整数が好ましく、6 ~ 40 の整数が更に好ましく、7 ~ 35 の整数が特に好ましく、8 ~ 30 の整数が最も好ましい。

[0039] ソフトセグメントは、テトラメチレンエーテルグリコール (TMG) 由来の構成単位を含む重合体であることが好ましく、特に、タイヤの耐圧性を向上する観点から、テトラメチレンエーテルグリコール (TMG) 由来の構成単位を含む共重合体であることが好ましい。テトラメチレンエーテルグリコール (TMG) 由来の構成単位とともに共重合体を構成し得る他の構成単位は、特に制限されず、既述のエチレングリコール (EG)、プロピレングリコール (PG) 等に由来する構成単位が挙げられる。

具体的には、テトラメチレンエーテルグリコール (TMG) 由来の構成単位を含む共重合体としては、例えば、TMG由来の構成単位と PPG由来の構成単位を有する二元共重合体 (PTMG/PPG等)、三元共重合体 (PPG/PTMG/PPG、PTMG/PPG/PEG等) などが挙げられる。

[0040] 前記ハードセグメントと前記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。

この中でも、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、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、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ジアミンの組み合わせ、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリエチレングリコールの組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリプロピレングリコールの組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリテトラメチレンエーテルグリコールの組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／A B A型トリブロックポリエーテルの組合せ、及び、アミノドデカン酸の重縮合体／A B A型トリブロックポリエーテルジアミンの組み合わせが好ましい。さらに、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、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ジアミンの組み合わせ、アミノドデカン酸の重縮合体／A B A型トリブロックポリエーテルの組合せ、及び、アミノドデカン酸の重縮合体／A B A型トリブロックポリエーテルジアミンの組み合わせが特に好ましい。

[0041] 前記ソフトセグメントを形成するポリマーは、炭素数6～22の分岐型飽和ジアミン、炭素数6～16の分岐脂環式ジアミン、又は、ノルボルナンジアミン等のジアミンをモノマー単位として含んでもよい。また、これら、炭素数6～22の分岐型飽和ジアミン、炭素数6～16の分岐脂環式ジアミン、又は、ノルボルナンジアミンは、それぞれ単独で用いてもよいし、これらを組み合わせて用いてもよいし、上述の、A B A型トリブロックポリエーテルや前記A B A型トリブロックポリエーテルジアミンと組み合わせて用いてもよい。

[0042] 前記炭素数6～22の分岐型飽和ジアミンとしては、例えば、2, 2, 4-トリメチルー1, 6-ヘキサングジアミン、2, 4, 4-トリメチルー1, 6-ヘキサングジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノペンタン、2-メチルー1, 5-ジアミノペンタン及び2-メチルー1, 8-ジ

アミノオクタンなどが挙げられる。

[0043] 前記炭素数6～16の分岐脂環式ジアミンとしては、例えば、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン等を挙げることができる。これらのジアミンはシス体及びトランス体のいずれであってもよく、これら異性体の混合物であってもよい。

[0044] 前記ノルボルナンジアミンとしては、例えば、2, 5-ノルボナンジメチルアミン、2, 6-ノルボナンジメチルアミンあるいはこれらの混合物などが挙げられる。

[0045] 更に、前記ソフトセグメントを構成するポリマーは、上述以外の他のジアミン化合物をモノマー単位として含んでいてもよい。他のジアミン化合物としては、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-メチルペンタンメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサンなどの脂環式ジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンなどが挙げられる。

上述のジアミンは単独で使用してもよいし、2種類以上を適宜組合せて使用してもよい。

[0046] ー鎖長延長剤ー

上述のように、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もよい。前記ジカルボン酸としては、例えば、脂肪族、脂環式及び芳香族ジカルボン酸から選ばれる少なくとも一種又はこれらの誘導体を用いることができる。

[0047] 前記ジカルボン酸の具体例としては、アジピン酸、デカンジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、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2～25の直鎖脂肪族ジカルボン酸；トリグリセリドの分留により得られる不飽和脂肪酸を二量化した炭素数14～48の二量化脂肪族ジカルボン酸及びこれらの水素添加物等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、及びテレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸を挙げることができる。

[0048] ー分子量ー

本発明において、樹脂材料に含まれるポリアミド系熱可塑性エラストマーの重量平均分子量は、10000～300000であることが好ましい。

前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーの重量平均分子量が10000以上であることで、樹脂材料の剛性を上げ、タイヤの耐圧性を向上することができる。また、前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーの重量平均分子量が300000以下であることで、樹脂材料の剛性が過度に大きくなり、射出成形し易い材料となる。

前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーの重量平均分子量としては、10000～200000がより好ましい。前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC；Gel Permeation Chromatography）により測定することができ、例えば、東ソー株式会社製の「HLC-8320GPC EcoSEC」等のGPCを用いることができる。

[0049] また、前記ハードセグメントを構成するポリマー（ポリアミド）の数平均分子量としては、溶融成形性の観点から、300～15000が好ましい。また、前記ソフトセグメントを構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。

[0050] 前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーにおいて、前記ハードセグメントの質量（HS）及びソフトセグメントの質量（SS）との比（HS/SS）

は、タイヤの耐圧性の観点からは、55/45~90/10が好ましく、55/45~85/15が更に好ましい。

[0051] 前記ポリアミド系熱可塑性エラストマー中のハードセグメントの含有量は、ポリアミド系熱可塑性エラストマー全量に対して、5~95質量%が好ましく、10~90質量%が更に好ましく、15~90質量%が特に好ましい。

前記ポリアミド系熱可塑性エラストマー中のソフトセグメントの含有量は、ポリアミド系熱可塑性エラストマー全量に対して、10~95質量%が好ましく、10~90質量%が更に好ましく、10~90質量%が特に好ましい。

前記鎖長延長剤を用いる場合、その含有量は前記ソフトセグメントを構成するモノマーの水酸基又はアミノ基と、鎖長延長剤のカルボキシル基とがほぼ等モルになるように設定されることが好ましい。

[0052] 前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーは、前記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。例えば、前記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構成するモノマー（例えば、12-アミノドデカン酸などの ω -アミノカルボン酸又はラウリルラクタムなどのラクタム）と、ソフトセグメントを構成するモノマー（例えば、前記ABA型トリブロックポリエーテル又は前記ABA型トリブロックポリエーテルジアミン）と、鎖長延長剤（例えば、アジピン酸又はデカンジカルボン酸）とを容器内で重合させることで得ることができる。特に、ハードセグメントを構成するモノマーとして ω -アミノカルボン酸を使用する場合、常圧溶融重合又は常圧溶融重合に、更に減圧溶融重合を行って合成することができる。ハードセグメントを構成するモノマーとしてラクタムを用いる場合には、適量の水を共存させ、0.1~5 MPaの加圧下での溶融重合とそれに続く常圧溶融重合及び/又は減圧溶融重合からなる方法で製造することができる。また、これら合成反応は、回分式及び連続式のいずれでも実施することができる。

できる。また、上述の合成反応には、バッチ式反応釜、一槽式若しくは多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置などを単独であるいは適宜組み合わせ用いてもよい。

[0053] 前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーの製造において、重合温度は、ハードセグメントの結晶化度を14%~26%とする観点から、150℃~300℃が好ましく、160℃~280℃が更に好ましい。また、重合時間は、合成するポリアミド系熱可塑性エラストマーの重合平均分子量及び重合温度との関係で適宜決定できるが、例えば、0.5時間~30時間が好ましく、0.5時間~20時間が更に好ましい。

[0054] 前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーの製造においては、必要に応じて分子量の調整や成形加工時の熔融粘度安定化を目的として、ラウリルアミン、ステアリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのモノアミン若しくはジアミン、酢酸、安息香酸、ステアリン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などのモノカルボン酸、或いはジカルボン酸などの添加剤を添加してもよい。これら添加剤は、本発明の効果に悪い影響を与えない範囲で、得られるポリアミド系熱可塑性エラストマーの分子量や粘度等の関係で適宜選定することができる。

[0055] また、前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーの製造においては、必要に応じて触媒を用いることができる。前記触媒としては、P、Ti、Ge、Zn、Fe、Sn、Mn、Co、Zr、V、Ir、La、Ce、Li、Ca、及び、Hfからなる群より選択される少なくとも1種を含む化合物が挙げられる。

前記触媒としては、例えば、無機系リン化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、有機スズ化合物等が挙げられる。

具体的には、無機系リン化合物としては、リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、亜リン酸、次亜リン酸等のリン含有酸、リン含有酸のアルカリ金属塩、リン含有酸のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。

有機チタン化合物としては、チタンアルコキシド〔チタンテトラトキシ

ド、チタンテトライソプロポキシド等]等が挙げられる。

有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムアルコキシド〔ジルコニウムテトラブトキシド(「Zr(OBu)₄」または「Zr(OC₄H₈)₄」とも称される)等]等が挙げられる。

有機スズ化合物としては、ジスタノキサン化合物〔1-ヒドロキシ-3-イソチオシアネート-1, 1, 3, 3-テトラブチルジスタノキサン等〕、酢酸スズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、ブチルチンヒドロキシドオキシドヒドレート等が挙げられる。

触媒添加量及び触媒添加時期は、目的物を速やかに得られる条件であれば特に制限されない。

[0056] 前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、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／アジピン酸の組合せ、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／アジピン酸の組合せ、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／アジピン酸の組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ABA型トリブロックポリエーテル／アジピン酸の組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ABA型トリブロックポリエーテルジアミン／デカンジカルボン酸の組み合わせ、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／デカンジカルボン酸の組合せ、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／デカンジカルボン酸の組合せ、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／デカンジカルボン酸の組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ABA型トリブロックポリエーテル／デカンジカルボン酸の組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ABA型トリブロックポリエーテルジアミン／デカンジカルボン酸の組み合わせ、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリエチレングリコール／アジピン酸の組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリプロピレングリコール／アジピン酸の組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリテトラメチレンエーテルグリコール／アジピン酸の組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／AB

A型トリブロックポリエーテル／アジピン酸の組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／A B A型トリブロックポリエーテルジアミン／アジピン酸の組み合わせ、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリエチレングリコール／デカンジカルボン酸の組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリプロピレングリコール／デカンジカルボン酸の組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリテトラメチレンエーテルグリコール／デカンジカルボン酸の組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／A B A型トリブロックポリエーテル／デカンジカルボン酸の組合せ、及び、アミノドデカン酸の重縮合体／A B A型トリブロックポリエーテルジアミン／デカンジカルボン酸の組み合わせが好ましい。

さらに、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／アジピン酸の組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／A B A型トリブロックポリエーテル／アジピン酸の組合せ、アミノドデカン酸の重縮合体／A B A型トリブロックポリエーテルジアミン／デカンジカルボン酸の組み合わせ、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリテトラメチレンエーテルグリコール／アジピン酸の組合せ、及び、アミノドデカン酸の重縮合体／ポリテトラメチレンエーテルグリコール／デカンジカルボン酸の組合せが特に好ましい。

前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーとしては、構成単位の組み合わせ、その構成比、分子量等について上述した好ましい態様同士を組み合わせたものを用いることができる。

[0057] 前記樹脂材料には、所望に応じて、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、補強材等の各種添加剤を含有させてもよい。前記添加剤の樹脂材料（タイヤ骨格体）中の含有量は特に限定はなく、本発明の効果を損なわない範囲で適宜用いることができる。前記樹脂材料に添加剤など樹脂以外の成分を加える場合、前記樹脂材料中の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。なお、樹脂材料中の樹脂成分の含有量は、前記樹脂成分の総量から各種添加剤の総含有量

を差し引いた残部となる。

[0058] (樹脂材料の物性)

次に、タイヤ骨格体を構成する樹脂材料の好ましい物性について説明する。本発明におけるタイヤ骨格体は、上述の樹脂材料を用いるものである。

[0059] 前記樹脂材料（タイヤ骨格体）自体の融点（又は軟化点）としては、通常 $100^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 程度であるが、タイヤの生産性の観点から $120^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましく、 $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。

このように、融点が $120^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の樹脂材料を用いることで、例えばタイヤの骨格体を、その分割体（骨格片）を融着して形成する場合に、 $120^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の周辺温度範囲で融着された骨格体であってもタイヤ骨格片同士の接着強度が十分である。このため、本発明のタイヤは耐パンク性や耐摩耗性など走行時における耐久性に優れる。なお、前記加熱温度は、タイヤ骨格片を形成する樹脂材料の融点（又は軟化点）よりも $10^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 高い温度が好ましく、 $10^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 高い温度が更に好ましい。

[0060] 前記樹脂材料は、必要に応じて各種添加剤を添加して、公知の方法（例えば、溶融混合）で適宜混合することにより得ることができる。

溶融混合して得られた樹脂材料は、必要に応じてペレット状にして用いることができる。

[0061] 前記樹脂材料（タイヤ骨格体）自体のJIS K7113:1995に規定される引張降伏強さは、 5MPa 以上が好ましく、 $5\text{MPa}\sim 20\text{MPa}$ が好ましく、 $5\text{MPa}\sim 17\text{MPa}$ がさらに好ましい。樹脂材料の引張降伏強さが、 5MPa 以上であると、走行時など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。

[0062] 前記樹脂材料（タイヤ骨格体）自体のJIS K7113:1995に規定される引張降伏伸びは、 10% 以上が好ましく、 $10\%\sim 70\%$ が好ましく、 $15\%\sim 60\%$ がさらに好ましい。樹脂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、エアシール性をよくすることができる。

[0063] 前記樹脂材料（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としては、50%以上が好ましく、100%以上が好ましく、150%以上がさらに好ましく、200%以上が特に好ましい。樹脂材料の引張破断伸びが、50%以上であると、エアシール性がよく、衝突に対して破壊しにくくすることができる。

[0064] 前記樹脂材料（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（0.45MPa 荷重時）としては、50℃以上が好ましく、50℃～150℃が好ましく、50℃～130℃がさらに好ましい。樹脂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。

[0065] 以下に、図面に従って本実施形態に係るタイヤを説明する。

本実施形態のタイヤ10について説明する。図1Aは、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、本実施形態のタイヤ10は、従来一般の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。

[0066] 図1Aに示すように、タイヤ10は、図1Bに示すリム20のビードシート21及びリムフランジ22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16（外周部）と、からなるタイヤケース17を備えている。

[0067] ここで、本実施形態のタイヤケース17は、樹脂材料として、例えば、分子内にソフトセグメントと結晶化度が14%～26%のハードセグメントとを有するポリアミド系熱可塑性エラストマーに各添加剤を含めたものを用いることができる。

[0068] 本実施形態においてタイヤケース17は、単一の樹脂材料で形成されているが、本発明はこの構成に限定されず、従来一般のゴム製の空気入りタイヤと同様に、タイヤケース17の各部位毎（サイド部14、クラウン部16、

ビード部12など)に異なる特徴を有する熱可塑性樹脂材料を用いてもよい。また、タイヤケース17(例えば、ビード部12、サイド部14、クラウン部16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、補強材でタイヤケース17を補強してもよい。

[0069] 本実施形態のタイヤケース17は、樹脂材料で形成された一対のタイヤケース半体(タイヤ骨格片)17A同士を接合させたものである。タイヤケース半体17A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等で成形された同一形状の円環状のタイヤケース半体17Aを互いに向かい合わせてタイヤ赤道面部分で接合することで形成されている。なお、タイヤケース17は、2つの部材を接合して形成するものに限らず、3以上の部材を接合して形成してもよい。

[0070] 前記樹脂材料で形成されるタイヤケース半体17Aは、例えば、真空成形、圧空成形、インジェクション成形、メルトキャスト等で成形することができる。このため、従来のようにゴムでタイヤケースを成形する場合に比較して、加硫を行う必要がなく、製造工程を大幅に簡略化でき、成形時間を省略することができる。

また、本実施形態では、タイヤケース半体17Aは左右対称形状、即ち、一方のタイヤケース半体17Aと他方のタイヤケース半体17Aとが同一形状とされているので、タイヤケース半体17Aを成形する金型が1種類で済むメリットもある。

[0071] 本実施形態において、図1Bに示すようにビード部12には、従来一般の空気入りタイヤと同様の、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。しかし、本発明はこの構成に限定されず、ビード部12の剛性が確保され、リム20との嵌合に問題なければ、ビードコア18を省略することもできる。なお、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、又は硬質樹脂などで形成されていてもよい。

[0072] 本実施形態では、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、タイヤケース17を構成す

る樹脂材料よりもシール性に優れた材料、例えば、ゴムからなる円環状のシール層 24 が形成されている。このシール層 24 はタイヤケース 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。タイヤケース 17 を構成する樹脂材料よりもシール性に優れた材料としては、タイヤケース 17 を構成する樹脂材料に比して軟質な材料を用いることができる。シール層 24 に用いることのできるゴムとしては、従来一般の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。また、前記樹脂材料よりもシール性に優れた他の熱可塑性樹脂（熱可塑性エラストマー）を用いてもよい。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、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系熱可塑性樹脂、ポリエステル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、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、或いは、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。

[0073] 図 1 A に示すように、クラウン部 16 には、タイヤケース 17 を構成する樹脂材料よりも剛性が高い補強コード 26 がタイヤケース 17 の周方向に巻回されている。補強コード 26 は、タイヤケース 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螺旋状に巻回されており、補強コード層 28 を形成している。補強コード層 28 のタイヤ径方向外周側には、タイヤケース 17 を構成する樹脂材料よりも耐摩耗性に優れた材料、例えばゴムからなるクラウン 30 が配置されている。

[0074] 図 2 を用いて補強コード 26 によって形成される補強コード層 28 について説明する。図 2 は、本実施形態のタイヤのタイヤケースのクラウン部に補強コード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 2 に示されるように、補強コード 26 は、タイヤケース 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螺旋状に巻

回されており、タイヤケース 17 の外周部の一部と共に図 2 において破線部で示される補強コード層 28 を形成している。補強コード 26 のクラウン部 16 に埋設された部分は、クラウン部 16 (タイヤケース 17) を構成する樹脂材料と密着した状態となっている。補強コード 26 としては、金属繊維や有機繊維等のモノフィラメント (単線)、又は、スチール繊維を撚ったスチールコードなどこれら繊維を撚ったマルチフィラメント (撚り線) などを用いることができる。なお、本実施形態において補強コード 26 としては、スチールコードが用いられている。

[0075] また、図 2 において埋設量 L は、タイヤケース 17 (クラウン部 16) に対する補強コード 26 のタイヤ回転軸方向への埋設量を示す。補強コード 26 のクラウン部 16 に対する埋設量 L は、補強コード 26 の直径 D の $1/5$ 以上であれば好ましく、 $1/2$ を超えることがさらに好ましい。そして、補強コード 26 全体がクラウン部 16 に埋設されることが最も好ましい。補強コード 26 の埋設量 L が、補強コード 26 の直径 D の $1/2$ を超えると、補強コード 26 の寸法上、埋設部から飛び出し難くなる。また、補強コード 26 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、補強コード 26 が埋設されたクラウン部 16 上に部材が載置されても補強コード周辺部に空気が入るのを抑制することができる。なお、補強コード層 28 は、従来のゴム製の空気入りタイヤのカーカスの外周面に配置されるベルトに相当するものである。

[0076] 上述のように補強コード層 28 のタイヤ径方向外周側にはクラウン 30 が配置されている。このクラウン 30 に用いるゴムは、従来のゴム製の空気入りタイヤ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、クラウン 30 の代わりに、タイヤケース 17 を構成する樹脂材料よりも耐摩耗性に優れる他の種類の樹脂材料で形成したクラウンを用いてもよい。また、クラウン 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クラウンパターンが形成されている。

以下、本実施形態のタイヤの製造方法について説明する。

[0077] (タイヤケース成形工程)

まず、上述のように前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む樹脂材料を用いて、タイヤケース半体を形成する。これらタイヤケースの形成は、射出成形で行うことが好ましい。このとき、ポリアミド系熱可塑性エラストマーが有するハードセグメントの結晶化度を14%~26%にする観点から、樹脂材料は、200℃~250℃で、金型に射出成形することが好ましい。また、30℃~80℃の金型に射出された溶融樹脂は、30秒以上冷却し、取り出すことが好ましい。

[0078] 次に、薄い金属の支持リングに支持されたタイヤケース半体同士を互に向かい合わせる。次いで、タイヤケース半体の突き当て部分の外周面と接するように図を省略する接合金型を設置する。ここで、前記接合金型はタイヤケース半体17A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。次いで、タイヤケース半体の接合部周辺を、タイヤケースを構成する樹脂材料の融点（又は軟化点）以上で押圧する。タイヤケース半体の接合部が接合金型によって加熱及び加圧されると、前記接合部が溶融しタイヤケース半体同士が融着しこれら部材が一体となってタイヤケース17が形成される。なお、本実施形態においては接合金型を用いてタイヤケース半体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前記接合部を加熱したり、予め熱風、赤外線照射等によって軟化又は溶融させ、接合金型によって加圧してタイヤケース半体を接合させてもよい。

[0079] (補強コード部材巻回工程)

次に、補強コード巻回工程について図3を用いて説明する。図3は、コード加熱装置、及びローラ類を用いてタイヤケースのクラウン部に補強コードを埋設する動作を説明するための説明図である。図3において、コード供給装置56は、補強コード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コード加熱装置59と、補強コード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の補強コード26の搬送方向下流側に配置される第2のローラ64と、及び第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、本実施形態において、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。なお、本実施形態では、コード供給装置56は、第1のローラ60又は第2のローラ64の2つのローラを有する構成としているが、本発明はこの構成に限定されず、何れか一方のローラのみ（即ち、ローラ1個）を有している構成でもよい。

[0080] また、コード加熱装置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、コード加熱装置59は、内部に熱風が供給される、内部空間を補強コード26が通過する加熱ボックス74と、加熱された補強コード26を排出する排出口76とを備えている。

[0081] 本工程においては、まず、コード加熱装置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で加熱ボックス74へ送る。次に、リール58から巻き出した補強コード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、補強コード26の温度を100～200℃程度に加熱）する。加熱された補強コード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ケース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、加熱された補強コード26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、加熱された補強コード26の少なくとも一部がクラウン部16の外周面に埋設される。このとき、溶融又は軟化した樹脂材料に加熱された補強コード26が埋設されるため、樹脂材料と補強コード26とが隙間がない状態、つまり密着した状態となる。これにより、補強コード26を埋設した部分へのエア入り

が抑制される。なお、補強コード26をタイヤケース17の樹脂材料の融点（又は軟化点）よりも高温に加熱することで、補強コード26が接触した部分の樹脂材料の溶融又は軟化が促進される。このようにすることで、クラウン部16の外周面に補強コード26を埋設しやすくなると共に、効果的にエア入りを抑制することができる。

[0082] また、補強コード26の埋設量Lは、補強コード26の加熱温度、補強コード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。そして、本実施形態では、補強コード26の埋設量Lが、補強コード26の直径Dの $1/5$ 以上となるように設定されている。なお、補強コード26の埋設量Lとしては、直径Dの $1/2$ を超えることがさらに好ましく、補強コード26全体が埋設されることが最も好ましい。

[0083] このようにして、加熱した補強コード26をクラウン部16の外周面に埋設しながら巻き付けることで、タイヤケース17のクラウン部16の外周側に補強コード層28が形成される。

[0084] 次に、タイヤケース17の外周面に加硫済みの帯状のクラウン30を1周巻き付けてタイヤケース17の外周面にクラウン30を、接着剤などを用いて接着する。なお、クラウン30は、例えば、従来知られている更生タイヤに用いられるプレキユアクラウンを用いることができる。本工程は、更生タイヤの台タイヤの外周面にプレキユアクラウンを接着する工程と同様の工程である。

[0085] そして、タイヤケース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。

[0086] また、タイヤ10の完成後に、更に、タイヤ10を加熱するアニール処理を行ってもよい。タイヤの完成後にアニール処理を行うことで、樹脂材料が含む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の結晶化度を調整することもできる。アニール処理における加熱温度は、ガラス転移温度～ 140 であることが好ましく 50°C ～ 140°C であることがより好ましい。

また、タイヤ10を加熱した後、徐々に室温（例えば、25℃）まで冷却することが好ましい。

[0087] （作用）

本実施形態のタイヤ10では、タイヤケース17が、分子内にソフトセグメントと結晶化度が14%～26%のハードセグメントとを有するポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む樹脂材料によって形成されているため、耐圧性に優れる。また、タイヤ10は従来のゴム製のタイヤに比して構造が簡易であるため重量が軽い。このため、本実施形態のタイヤ10は、耐摩擦性及び耐久性が高い。更に、タイヤケース17を射出成形できることから生産性にも非常に優れる。

[0088] また、本実施形態のタイヤ10では、樹脂材料で形成されたタイヤケース17のクラウン部16の外周面に前記樹脂材料よりも剛性が高い補強コード26が周方向へ螺旋状に巻回されていることから、耐パンク性、耐カット性、及びタイヤ10の周方向剛性が向上する。なお、タイヤ10の周方向剛性が向上することで、樹脂材料で形成されたタイヤケース17のクリープが防止される。

[0089] また、タイヤケース17の軸方向に沿った断面視（図1Aに示される断面）で、樹脂材料で形成されたタイヤケース17のクラウン部16の外周面に補強コード26の少なくとも一部が埋設され且つ樹脂材料に密着していることから、製造時のエア入りが抑制されており、走行時の入力などによって補強コード26が動くのが抑制される。これにより、補強コード26、タイヤケース17、及びクラウン30に剥離などが生じるのが抑制され、タイヤ10の耐久性が向上する。

[0090] このように補強コード層28が、樹脂材料を含んで構成されていると、補強コード26をクッションゴムで固定する場合と比してタイヤケース17と補強コード層28との硬さの差を小さくできるため、更に補強コード26をタイヤケース17に密着させ固定することができる。これにより、上述のエア入りを効果的に防止することができ、走行時に補強コード部材が動くのを

効果的に抑制することができる。

更に、補強コード26がスチールコードの場合に、タイヤ処分時に補強コード26を加熱によって樹脂材料から容易に分離し回収することが可能であるため、タイヤ10のリサイクル性の点で有利である。また、樹脂材料は加硫ゴムに比して損失係数 ($\tan \delta$) が低いため、補強コード層28が樹脂材料を多く含んでいると、タイヤの転がり性を向上させることができる。更には、樹脂材料は加硫ゴムに比して、面内せん断剛性が大きく、タイヤ走行時の操安性や耐摩耗性にも優れるといった利点がある。

[0091] そして、図2に示すように、補強コード26の埋設量Lが直径Dの1/5以上となっていることから、製造時のエア入りが効果的に抑制されており、走行時の入力などによって補強コード26が動くのがさらに抑制される。

[0092] また、路面と接触するクラウン30を、タイヤケース17を構成する樹脂材料よりも耐摩耗性のあるゴム材で構成していることから、タイヤ10の耐摩耗性が向上する。

さらに、ビード部12には、金属材料からなる環状のビードコア18が埋設されていることから、従来のゴム製の空気入りタイヤと同様に、リム20に対してタイヤケース17、すなわちタイヤ10が強固に保持される。

[0093] ビード部12のリム20と接触する部分に、タイヤケース17を構成する樹脂材料よりもシール性のあるゴム材からなるシール層24が設けることで、タイヤ10とリム20との間のエアシール性を更に向上させることができる。

[0094] 上述の実施形態では、補強コード26を加熱し、加熱した補強コード26が接触する部分のタイヤケース17の表面を溶融又は軟化させる構成としたが、本発明はこの構成に限定されず、補強コード26を加熱せずに熱風生成装置を用い、補強コード26が埋設されるクラウン部16の外周面を加熱した後、補強コード26をクラウン部16に埋設するようにしてもよい。

[0095] また、本実施形態では、コード加熱装置59の熱源をヒーター及びファンとしているが、本発明はこの構成に限定されず、補強コード26を輻射熱（

例えば、赤外線など)で直接加熱する構成としてもよい。

[0096] さらに、本実施形態では、補強コード26を埋設した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構成としたが、本発明はこの構成に限定されず、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、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構成としてもよい。

[0097] また、本実施形態では、補強コード26を加熱する構成としたが、例えば、補強コード26の外周をタイヤケース17と同じ樹脂材料で被覆する構成としてもよく、この場合には、被覆補強コードをタイヤケース17のクラウン部16に巻き付ける際に、補強コード26と共に被覆した樹脂材料も加熱することで、クラウン部16への埋設時におけるエア入りを効果的に抑制することができる。

[0098] また、補強コード26は螺旋巻きするのが製造上は容易だが、幅方向で補強コード26を不連続とする方法等も考えられる。

[0099] 本実施形態のタイヤ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、所謂チューブレスタイヤであるが、本発明はこの構成に限定されず、完全なチューブ形状であってもよい。また、本発明のタイヤは、特開2012-46030号公報の第2実施形態(図4及び5)に示すようにコード部材が樹脂材料で被覆されている補強コード部材を用いた態様であってもよい。

[0100] 以上、実施形態を挙げて本発明の実施の形態を説明したが、これらの実施形態は一例であり、要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施できる。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

[0101] 以下、本発明について実施例を用いてより具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

[0102] <ポリマーの合成>

ーポリアミドP A 1 2の合成ー

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、圧力調整装置及びポリマー取り出し口を備えた50リットルの圧力容器に、ラウリロラクタム14.95kg、12-アミノドデカン酸1.09kg、及び、デカンジカルボン酸1.96kgを仕込んだ。圧力容器内を280℃まで昇温し、仕込んだ成分を2時間攪拌した。

次いで、圧力容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを供給しながら、280℃で2時間重合（重合反応A）を行ない、両末端がカルボキシ基のポリアミドP A 1 2（ナイロン12）を得た。なお、「ナイロン」は登録商標である。

[0103] ーポリアミド系熱可塑性エラストマーT P A 1の合成ー

P A 1 2の合成と同様にして重合反応Aを行い、次いで、P A 1 2（14.61kg）に対して、PTMG（ポリテトラメチレンエーテルグリコール；平均分子量650）3.39kgを加えた。その後、200℃まで昇温し、触媒〔Zr(OC₄H₈)₄〕を5.1g投入し、攪拌開始後、圧力容器内を260℃まで昇温し、真空ポンプにより圧力容器内を真空にした。さらにその後、更に3時間攪拌して重合反応を行い、ポリアミド系熱可塑性エラストマーT P A 1を得た。

[0104] ーポリアミド系熱可塑性エラストマーT P A 2の合成ー

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、圧力調整装置及びポリマー取り出し口を備えた50リットルの圧力容器に12-アミノドデカン酸11.24kg、ABA型のトリブロックポリエーテルジアミン（HUNTSMAN社製の商品名「XTJ-542」）3.21kg、アジピン酸0.67kgを仕込んだ。

次いで、圧力容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを供給しながら、圧力容器内の圧力を0.05MPaに調整し、室温から240℃まで昇温した。圧力容器内の圧力を0.05MPaに調整しながら240℃で2時間重合を行った。

[0105] 次いで、窒素ガスの流速を落とし、更に真空ポンプにより容器内を真空にして、240℃で5.5時間重合を行い、ポリアミド系熱可塑性エラストマーTPA2を得た。

[0106] -ポリアミド系熱可塑性エラストマーTPA3の合成-

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、圧力調整装置及びポリマー取り出し口を備えた50リットルの圧力容器に12-アミノドデカン酸7.9kg、ABA型のトリブロックポリエーテルジアミン（HUNTSMAN社製の商品名「XTJ-542」）8.54kg、アジピン酸1.56kgを仕込んだ。

次いで、圧力容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを供給しながら、圧力容器内の圧力を0.05MPaに調整し、室温から240℃まで昇温した。圧力容器内の圧力を0.05MPaに調整しながら240℃で2時間重合を行った。

[0107] 次いで、窒素ガスの流速を落とし、更に真空ポンプにより容器内を真空にして、240℃で5.5時間重合を行い、ポリアミド系熱可塑性エラストマーTPA3を得た。

[0108] なお、PA12及びTPA1～TPA3の合成において、ラウリロラクタム、12-アミノドデカン酸、デカンジカルボン酸、アジピン酸、及びZr(OC₄H₈)₄は、いずれも、ALDRICH社製の試薬を用いた。また、PTMGは和光純薬工業社製の試薬を用いた。

[0109] <タイヤの作製>

〔実施例1〕

上述の本実施形態に従って、250℃でTPA1を射出成形し、実施例1のタイヤを作製した。

[0110] 〔実施例2〕

実施例1で作製したタイヤを、150℃で3時間加熱するアニール処理を行い、実施例2のタイヤを作製した。この際、タイヤケースを形成する材料については表1の「ポリマー種」欄に記載の材料を用いた。

[0111] [実施例3]

上述の本実施形態に従って、250℃でTPA2を射出成形し、実施例3のタイヤを作製した。

[0112] [実施例4]

実施例3で作製したタイヤを、150℃で3時間加熱するアニール処理を行い、実施例4のタイヤを作製した。

[0113] [比較例1]

上述の本実施形態に従って、200℃でTPA3を射出成形し、比較例1のタイヤを作製した。

[0114] [実施例5]

比較例1で作製したタイヤを、150℃で3時間加熱するアニール処理を行い、実施例5のタイヤを作製した。

[0115] [比較例2]

上述の本実施形態に従って、250℃でPA12を射出成形し、比較例2のタイヤを作製した。

[0116] [結晶化度の測定]

ポリアミドPA12の結晶化度、及び、ポリアミド系熱可塑性エラストマーTPA1～TPA3のハードセグメントの結晶化度は、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製のDSC Q2000を用い、次のようにして測定した。

エラストマーTPA1～TPA3を、0℃から200℃まで10℃/分で昇温することにより、ハードセグメントの結晶部の融解熱量を測定し、結晶化度を算出した。また、PA12についても、PA12結晶部の融解熱量を測定し、結晶化度を算出した。

結果を表1の「結晶化度(%)」欄に示す。

但し、融解熱量は融解開始温度から融解終了温度までのベースラインを引き、求めた。

[0117] [耐圧性(安全性)]

各実施例及び比較例で作製したタイヤをリムに装着し、または、装着を試みたところ、比較例2のタイヤについては、リムに装着することができなかった。

リムに装着した実施例及び比較例のタイヤについて、タイヤ内に圧力を掛けて空気を充填し、タイヤが破裂された際の圧力を測定した。この際、比較例1におけるタイヤが破裂時の圧力を100とする指数表示とし、各タイヤの耐圧性を評価した。結果を表1の「安全性」欄に示す。表1の「安全性」欄に示す数値が大きいほど、耐圧性に優れていることを表す。

[0118] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	
タイヤ構成	ポリマー種	TPA1	TPA1	TPA2	TPA2	TPA3	TPA3	PA12	
	HS構造	ナイロン12							
	SS構造	PTMG			PPG/PTMG/PPG				—
	HS/SS	81/19	81/19	82/18	82/18	52/48	52/48	100/0	
	結晶化度(%)	15	19	17	26	16	13	30	
評価	安全性	115	122	131	135	106	100	—	

[0119] 表1中、「HS構造」は、TPA1～TPA3のハードセグメントを構成するポリマー、またはPA12が、ナイロン12（ナイロンは登録商標）であることを表す。「SS構造」は、TPA1～TPA3のソフトセグメントを構成するポリマーが、PTMGまたは、PPG/PTMG/PPGであることを表す。

表1中の「HS/SS」は、TPA1～TPA3のハードセグメントの質量（HS）及びソフトセグメントの質量（SS）の比を表す。

[0120] 表1に示される結果から、タイヤケースに含ま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の結晶化度が14%～26%から外れる比較例は、耐圧性が実施例に比して劣っていることが分かる。

[0121] 2013年3月29日に出願された日本国特許出願2013-074648の開示は参照により本明細書に取り込まれる。

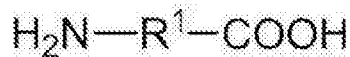
本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂材料で形成され且つ環状のタイヤ骨格体を有し、
前記樹脂材料は、分子内にソフトセグメントと結晶化度が14%～26%のハードセグメントとを有するポリアミド系熱可塑性エラストマーを含むタイヤ。
- [請求項2] 前記ポリアミド系熱可塑性エラストマーは、前記ハードセグメントの質量(HS)及び前記ソフトセグメントの質量(SS)の比(HS/SS)が55/45～90/10である請求項1に記載のタイヤ。
- [請求項3] 前記ハードセグメントは、下記一般式(1)又は下記一般式(2)で表されるモノマーを用いて合成されるポリアミドを含む請求項1又は請求項2に記載のタイヤ。

[化1]

一般式(1)



[一般式(1)中、R¹は、炭素数2～20の炭化水素の分子鎖、又は、炭素数2～20のアルキレン基を表す。]

[化2]

一般式(2)



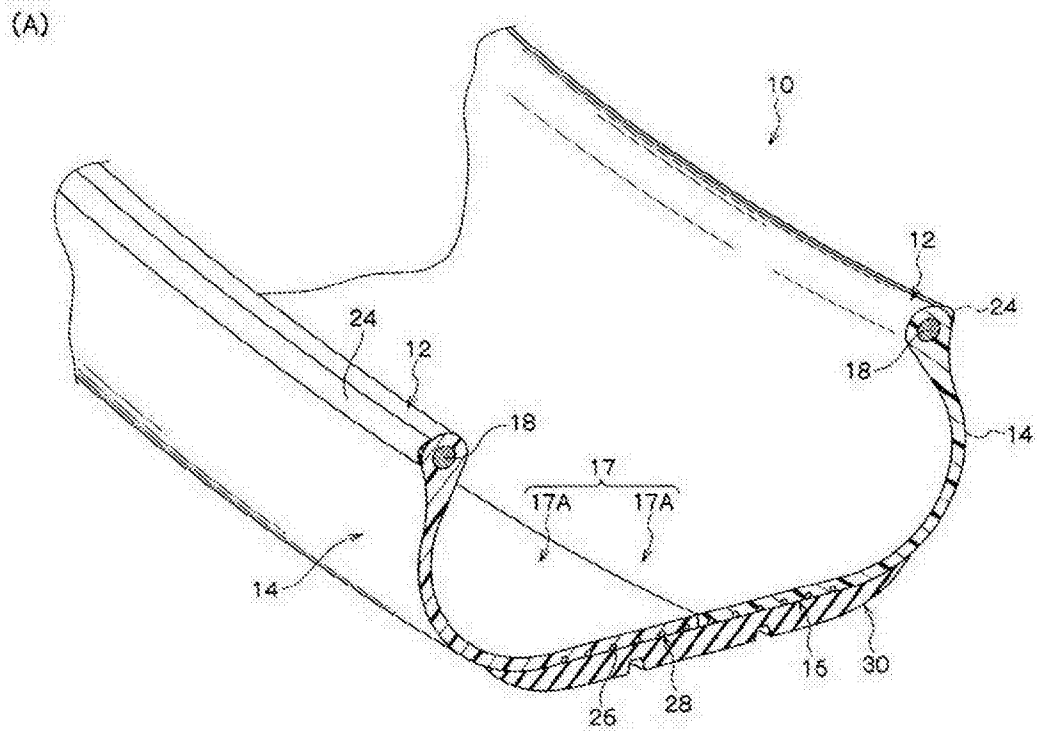
[一般式(2)中、R²は、炭素数3～20の炭化水素の分子鎖、又は、炭素数3～20のアルキレン基を表す。]

- [請求項4] 前記ソフトセグメントは、テトラメチレンエーテルグリコール由来

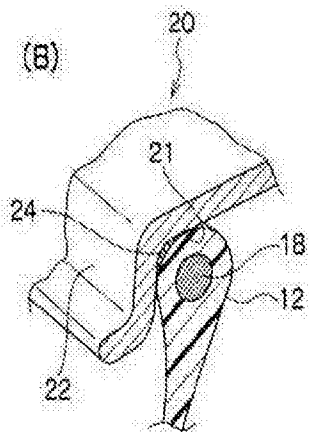
の構成単位を含む共重合体である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のタイヤ。

[請求項5] 前記ハードセグメントが、 $-\text{[CO}-(\text{CH}_2)_{11}\text{-NH]}-$ で表される構成単位を有する請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のタイヤ。

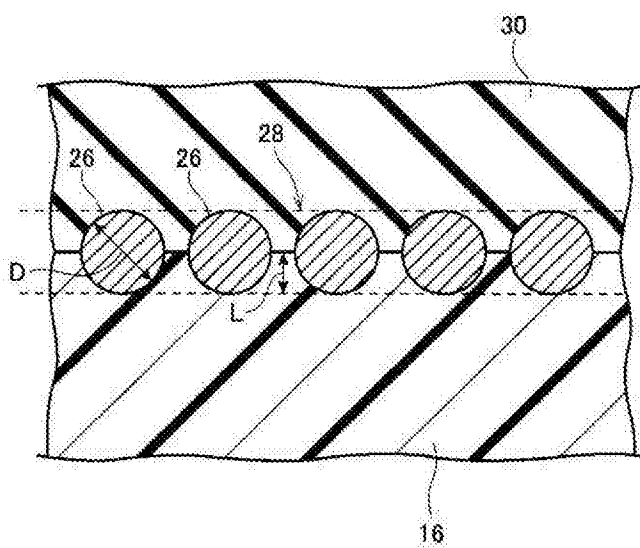
[図1A]



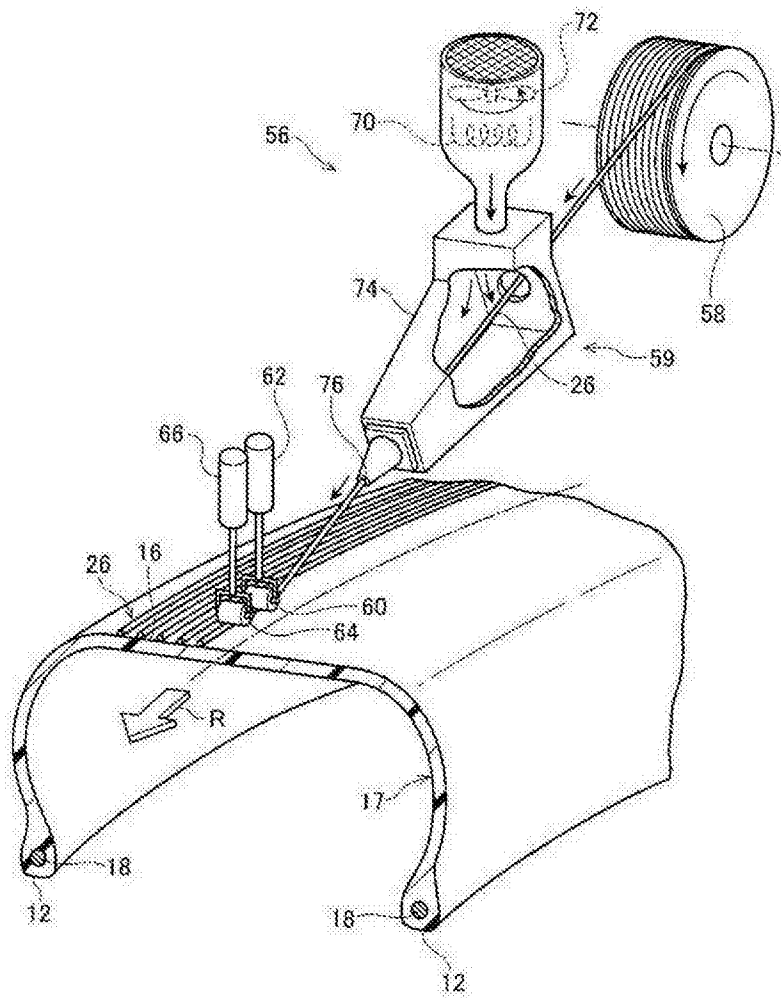
[図1B]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/44(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08G69/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G69/44, B60C1/00, C08G69/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-66809 A (Bridgestone Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0026] to [0035], [0090], [0091] & US 2013/0206301 A1 & EP 2610072 A1 & WO 2012/026547 A1 & CN 103189215 A	1-5
Y	JP 2000-271209 A (Kaneka Corp.), 03 October 2000 (03.10.2000), claims; paragraphs [0009], [0020], [0038], [0039] & US 6613066 B1 & EP 1120129 A1 & WO 2000/020063 A1 & CN 1322145 A	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 May, 2014 (13.05.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056996

According to paragraph [0017] of the description, the crystallinity of the hard segments of the polyamide-based thermoplastic elastomer can be controlled by regulating the conditions of injection molding for tire production, the conditions of tire heating after the tire production, etc. In the examples of the description, however, the disclosed crystallinity values are limited to ones determined before molding, and there is no disclosure at all about injection conditions for tire production or heating conditions after the tire is produced. Consequently, it is unclear as to how the crystallinity values changed during the molding and after tire production.

Therefore, the inventions of claims 1-5 in the present application are not fully disclosed in and supported by the description.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G69/44(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08G69/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G69/44, B60C1/00, C08G69/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-66809 A (株式会社ブリヂストン) 2012.04.05, 特許請求の範囲、[0026]-[0035][0090][0091] & US 2013/0206301 A1 & EP 2610072 A1 & WO 2012/026547 A1 & CN 103189215 A	1-5
Y	JP 2000-271209 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.10.03, 特許請求の範囲、[0009][0020][0038][0039] & US 6613066 B1 & EP 1120129 A1 & WO 2000/020063 A1 & CN 1322145 A	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 13.05.2014	国際調査報告の発送日 17.06.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 渡辺 陽子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J	9 2 7 9
-----	---------

本願明細書段落[0017]によると、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の結晶化度は、タイヤ作成時の射出成形の成形条件や、タイヤ作成後のタイヤ加熱条件等により制御することができるが、本願明細書の実施例には、成形前の結晶化度のみ開示されており、タイヤ作成時の射出条件やタイヤ作成後の加熱条件について何ら開示されておらず、成形時やタイヤ作成後に結晶化度がどのようになったか不明である。

よって、本願請求項1～5に係る発明は、明細書に十分に開示されておらず、十分に裏付けられていない。