

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： タイヤ及びタイヤの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リムに装着されるタイヤ及びタイヤの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、乗用車等の車両には、ゴム、有機繊維材料、スチール部材等を用いて形成された空気入りタイヤが用いられている。近年では、軽量化、成形の容易さ、リサイクルのし易さ等の理由から、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の熱可塑性の高分子材料をタイヤの材料として用いることが検討されている。熱可塑性の高分子材料を用いたタイヤは、ゴム製のタイヤと比べて、製造が容易で且つ低コストである。

[0003] 軽量化が求められる一方で、タイヤには高い耐久性が要求される。タイヤの耐久性を高める試みとしては、タイヤ本体（タイヤ骨格体）のトレッド底部のタイヤ半径方向外面に、補強コードをタイヤ周方向に連続して螺旋状に巻回した補強層を設ける方法が提案されている。例えば、タイヤ骨格体の外周部に巻回される補強金属コード部材の少なくとも一部が、ホットメルト接着剤を含む接着層を介して、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性材料を含む被覆用組成物で被覆されているタイヤが提案されている（例えば、国際公開第2014/175453号参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一般に、補強コードを用いる場合には、タイヤの性能上、タイヤ骨格体に補強コードが十分に固定されることが要求される。特許文献1に記載のタイヤは、補強金属コードがホットメルト接着剤を含む接着層を介して被覆用組成物で被覆されていることにより、タイヤ骨格体とスチールコード等の補強部材との接着耐久性を向上させることができるとされている。

しかしながら、特許文献1に記載のタイヤにおける接着層には、被覆用組成物被覆後の加熱処理（例えば、140℃以上での加硫など）に対する接着性をさらに向上させる余地がある。

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、被覆用組成物被覆後の加熱処理に対する耐久性に優れたタイヤ及びタイヤの製造方法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

[0006] 上記課題を解決するための具体的な手段には、以下の態様が含まれる。

[1] タイヤ骨格体と、少なくとも該タイヤ骨格体の外周部に巻回される補強金属コード部材と、を有し、前記補強金属コード部材の少なくとも一部が、ポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層を介して、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂及び融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性材料を含む被覆用組成物で被覆されているタイヤ。

[0007] [2] 前記接着層の融点が160℃以上180℃以下である[1]に記載のタイヤ。

[0008] [3] 前記接着層の厚みが、5μm以上200μm以下の範囲内である[1]又は[2]に記載のタイヤ。

[0009] [4] 前記被覆用組成物の厚みが、10μm以上1000μm以下の範囲内である[1]～[3]のいずれか1つに記載のタイヤ。

[0010] [5] 前記接着層と前記被覆用組成物の厚みの比率が、接着層/被覆用組成物=1/20～10/1である[1]～[4]のいずれか1つに記載のタイヤ。

[0011] [6] 前記タイヤ骨格体が、樹脂成分を50質量%～100質量%含む樹脂材料からなる、[1]～[5]のいずれか1つに記載のタイヤ。

[0012] [7] タイヤ骨格体を形成する工程と、補強金属コード部材の少なくとも一部を、ポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層を

介して、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂及び融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性材料を含む被覆用組成物で被覆する工程と、前記補強金属コード部材を前記タイヤ骨格体に巻回する工程と、を有し、前記被覆用組成物を被覆する工程は、前記被覆用組成物を金型温度が接着層の融点以上、かつ、160℃以上200℃以下の押出機から押出すことで被覆を行うタイヤの製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、被覆用組成物被覆後の加熱処理に対する耐久性に優れたタイヤ及びタイヤの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [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樹脂被覆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]樹脂被覆コード加熱装置、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被覆コードを設置する動作を説明するための説明図である。

[図4]第二の実施形態のタイヤのタイヤ骨格体のクラウン部上に補強金属コード部材が埋設された補強コード被覆層を有する態様を示すタイヤ回転軸に沿った断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 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。

[0016] なお、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り、従来の天然ゴム、合成ゴム等の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。

また、以下「樹脂複合層」と記載する場合は、接着層に被覆用組成物が被覆された後の、積層された状態の層を指す。

[0017] また、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。

また、「工程」との語は、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、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0018] また、本明細書において、融点は、示差走査熱量測定 (D i f f e r e n t i a l s c a n n i n g c a l o r i m e t r y ; D S C) により得られる曲線 (D S C 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 D S C を用いて、A S T M D 3 4 1 8 - 8 に準拠して測定する。具体的には、測定対象をアルミニウム製パンに載せ、対照用に空パンをセットし、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定を行う。測定装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いる。

[0019] 本発明のタイヤは、タイヤ骨格体と、少なくとも該タイヤ骨格体の外周部に巻回される補強金属コード部材と、を有し、前記補強金属コード部材の少なくとも一部が、ポリアミド系接着剤を含む融点 160°C 以上 200°C 以下の接着層を介して、融点が 160°C ~ 240°C であるポリアミド系熱可塑性樹脂及び融点が 160°C ~ 240°C であるポリアミド系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性材料を含む被覆用組成物で被覆されている。

本発明のタイヤは上記構成を有することで、被覆用組成物被覆後の加熱処理による接着層の弾性率及び降伏強さ等の材料強度の低下を抑制することができ、接着層の接着性低下が抑制される。そのため、補強金属コード部材と接着層、及び接着層と被覆用組成物の間の接着性に優れる。その結果、加熱処理後においても樹脂複合層の耐久性が高く、優れた耐久性を有するタイヤ

を実現することができる、

[0020] 補強金属コード部材を用いてタイヤを形成する場合、タイヤの耐久性の観点から補強金属コード部材がタイヤ骨格体に対して十分に固定されていることが望まれる。また、自動車等の乗り心地の観点からタイヤ骨格体に用いられる材料は柔軟であることが好ましい。しかし、補強金属コード部材としてスチールコード等の剛直な部材を用いた場合、柔軟なタイヤ骨格材料と補強金属コード部材との弾性率の差（剛性段差）が大きくなってしまい、タイヤ骨格体と補強金属コード部材との十分な接着耐久性を維持することが困難となる。

[0021] 本発明においては、補強金属コード部材の少なくとも一部が、ポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層を介して、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂及び融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性材料を含む被覆用組成物で被覆されているので、補強金属コード部材と被覆用組成物とが強固に固定され、被覆用組成物に対する補強金属コード部材の引き抜き耐性が向上する。また、本発明においては、補強金属コード部材とタイヤ骨格体を形成する材料との界面に上記の被覆用組成物が存在しているので、補強金属コード部材とタイヤ骨格体との間の剛性段差が緩和される。その結果、本発明に係るタイヤでは、補強金属コード部材とタイヤ骨格体との接着耐久性が向上する。そして、タイヤ骨格体との接着耐久性に優れる補強金属コード部材を、タイヤ骨格体の外周部に巻回すると、タイヤの耐久性（耐パンク性、耐カット性、タイヤの周方向剛性等）が向上する。なお、周方向剛性が向上すると、樹脂材料で形成されたタイヤ骨格体のクリープ（一定の応力下でタイヤ骨格体の塑性変形が時間とともに増加する現象）が抑制される。

[0022] また、本発明の一実施形態では、タイヤ骨格体を樹脂材料で形成することによって、従来のゴム製タイヤで必須の工程であった加硫工程を省略することもでき、例えば、射出成形等でタイヤ骨格体を成形することができる。こ

のため、製造工程の簡素化、時間短縮、及びコストダウン等の生産性の向上を図ることができる。さらに、樹脂材料をタイヤ骨格体に用いると、従来のゴム製タイヤに比してタイヤの構造を簡素化することができ、その結果、タイヤの軽量化を実現することが可能となる。これにより、タイヤ骨格体として形成した場合に、タイヤの耐摩耗性及び耐久性を向上させることができる。

[0023] 以下、本発明のいくつかの実施形態における補強金属コード部材、これを被覆している被覆用組成物、補強金属コード部材と被覆用組成物との間に介在する融点160℃以上200℃以下の接着層に含まれるポリアミド系接着剤、及びタイヤ骨格体を形成している材料について順に説明した後、本発明のタイヤの具体的な実施形態について、図面を参照しながら説明する。

[0024] [補強金属コード部材]

本発明の一実施形態における補強金属コード部材としては、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、例えば、金属繊維のモノフィラメント（単線）、スチール繊維を撚ったスチールコード等のマルチフィラメント（撚り線）等が挙げられる。補強金属コード部材としては、タイヤの耐久性をより向上させる観点からは、マルチフィラメントが好ましい。補強金属コード部材の断面形状、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択して用いることができる。

[0025] 本発明の一実施形態におけるタイヤでは、補強金属コード部材は、1本又は複数本がタイヤ骨格体の周方向に巻回されていてもよいし、周方向に連続して螺旋状に巻回されていてもよい。また、補強金属コード部材は、タイヤ骨格体の幅方向に均一な間隔で周方向に巻回されていてもよいし、交差して巻回されていてもよい。

[0026] 補強金属コード部材自体の引張弾性率は、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、補強金属コード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。

[0027] 補強金属コード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。補強金属コード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。

[0028] 本発明の一実施形態における補強金属コード部材は、タイヤ骨格体の外周部に巻回されており、その補強金属コード部材の少なくとも一部が、後述のポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層を介して、同じく後述の融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂及び融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性材料を含む被覆用組成物で被覆されている。

ここで、「補強金属コード部材の少なくとも一部が、ポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層を介して、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂及び融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性材料を含む被覆用組成物で被覆されている」とは、補強金属コード部材の表面の一部又は全部が融点160℃以上200℃以下の接着層を介して被覆用組成物で被覆されている状態を意味する。

補強金属コード部材の表面の一部又は全部が融点160℃以上200℃以下の接着層を介して被覆用組成物で被覆されている状態としては、例えば、補強金属コード部材を芯としてその外周の一部又は全体が融点160℃以上200℃以下の接着層を介して被覆用組成物で被覆されている状態、被覆用組成物を含んで形成される補強金属コード被覆層を、融点160℃以上200℃以下の接着層を介在させてタイヤ骨格体の外周部に設けた場合に、補強金属コード部材の一部又は全部が補強金属コード被覆層に埋設された状態等

が挙げられる。

本発明の一実施形態においては、補強金属コード部材は、該補強金属コード部材とタイヤ骨格体との界面となる部位全体が融点160℃以上200℃以下の接着層を介して被覆用組成物で被覆されていることが好ましく、補強金属コード部材の表面全体が融点160℃以上200℃以下の接着層を介して被覆用組成物で被覆されていることが更に好ましい。

[0029] [被覆用組成物]

本発明における補強金属コード部材を融点160℃以上200℃以下の接着層を介して被覆する被覆用組成物は、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂及び融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性材料を含む。

熱可塑性材料は、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂、又は融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマー以外にも、本発明の効果を奏する範囲で、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、ポリエステル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などを含んでもよい。

なお、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。

また、本明細書において、「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、を共重合した共重合体からなり、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高分子化合物を意味する。

[0030] (ポリアミド系熱可塑性樹脂)

被覆用組成物に含まれるポリアミド系熱可塑性樹脂としては、融点が160℃～240℃であるものから適宜選択できる。

被覆用組成物に含まれる熱可塑性材料として融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂を用いて、後述のポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層を被覆することで、被覆後の加熱処理に起因する接着性低下が抑制された接着層とすることができる。また、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂を用いることで、後述のポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層に被覆用組成物を被覆する際、接着層の一部を熔融し、被覆用組成物と接着層との界面が熱融着するため接着性が高くなる。そのため、補強金属コード部材と被覆用組成物とが強固に固定され、被覆用組成物に対する補強金属コード部材の接着性を更に高めることができる。

ポリアミド系熱可塑性樹脂の融点は、補強金属コード部材の接着性の観点から、160℃～200℃が好ましく、160℃～180℃がより好ましい。融点が160℃以上のポリアミド系熱可塑性樹脂を用いることによって、高温加硫を短時間で行うことが可能となり生産性が高くなる。また、融点が240℃以下のポリアミド系熱可塑性樹脂を用いることによって、加熱時に被覆用組成物と接着層との界面が熱融着するため接着性が高くなる。

[0031] 被覆用組成物に含まれる熱可塑性材料は、タイヤ骨格体に用いられる材料との接着性も考慮して選定されることが好ましい。特に、タイヤ骨格体を樹脂材料を用いて形成する場合、樹脂材料と被覆用組成物に含まれる熱可塑性材料とで同種の樹脂を用いることによって、タイヤ骨格体と被覆用組成物との接着性を更に高めることができる。例えば、被覆用組成物に含まれる熱可塑性材料としてポリアミド系熱可塑性樹脂を用いた場合には、タイヤ骨格体を形成する樹脂材料としてポリアミド系熱可塑性エラストマーを用いることが好ましい。

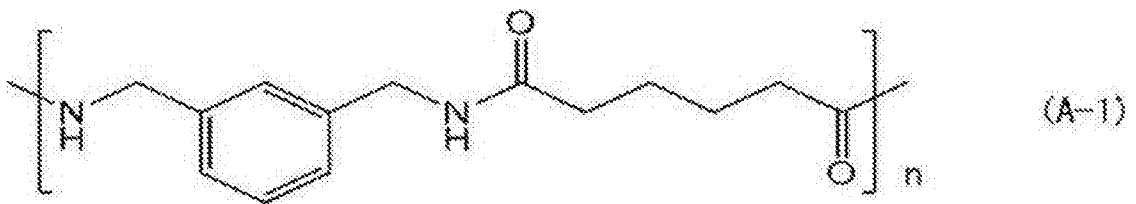
[0032] ポリアミド系熱可塑性樹脂としては、後述のタイヤ骨格体に用いられるポリアミド系熱可塑性エラストマーのハードセグメントを形成するポリアミドの中から、融点が160℃～240℃であるものを挙げるることができる。ポリアミド系熱可塑性樹脂としては、具体的には、 ϵ -カプロラクタムを開環重

縮合したポリアミド（アミド6）、ウンデカンラクタムを開環重縮合したポリアミド（アミド11）、ラウリルラクタムを開環重縮合したポリアミド（アミド12）、ジアミンと二塩基酸とを重縮合したポリアミド（アミド66）、メタキシレンジアミンを構成単位として有するポリアミド（アミドMX）等を例示することができる。

[0033] 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 は構成単位数を表す。

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

[0034] [化1]



[0035] 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。

[0036] 被覆用組成物に含まれる熱可塑性材料は、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などを含んでいてもよい。

[0037] (ポリエステル系熱可塑性樹脂)

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

ポリエステル系熱可塑性樹脂としては、具体的には、ポリ乳酸、ポリヒドロキシ-3-ブチル酪酸、ポリヒドロキシ-3-ヘキシル酪酸、ポリ(ϵ -カプロラクトン)、ポリエナントラクトン、ポリカプリロラクトン、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、ポリス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。

[0038] 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。

[0039] (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- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体等が挙げられる。 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数3~20程度の α -オレフィン等が挙げられる。

[0040] (ポリアミド系熱可塑性エラストマー)

被覆用組成物に含まれるポリアミド系熱可塑性エラストマーとしては、融点が160℃~240℃であるものから適宜選択できる。

被覆用組成物に含まれる熱可塑性材料として融点が160℃~240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーを用いて、後述のポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層を被覆することで、被覆後の加熱処理に起因する接着性低下が抑制された接着層とすることができる。また、融点が160℃~240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーを用いることで、後述のポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層に被覆用組成物を被覆する際、接着層の一部を熔融し、被覆用組成物と接着層との界面が熱融着するため接着性が高くなる。そのため、補強金属コード部材と被覆用組成物とが強固に固定され、被覆用組成物に対する補強金属コード部材の接着性を更に高めることができる。

ポリアミド系熱可塑性エラストマーの融点は、補強金属コード部材の接着性の観点から、160℃~200℃がより好ましい。

融点が160℃以上のポリアミド系熱可塑性樹脂を用いることによって、高温加硫を短時間で行うことが可能となり生産性が高くなる。また、融点が240℃以下のポリアミド系熱可塑性樹脂を用いることによって、加熱時に被覆用組成物と接着層との界面が熱融着するため接着性が高くなる。

[0041] 被覆用組成物に含まれる熱可塑性材料は、タイヤ骨格体に用いられる材料との接着性も考慮して選定されることが好ましい。特に、タイヤ骨格体を樹脂材料を用いて形成する場合には、樹脂材料と被覆用組成物に含まれる熱可塑性材料とで同種の樹脂を用いることによって、タイヤ骨格体と被覆用組成物との接着性を更に高めることができる。例えば、被覆用組成物に含まれる熱可塑性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場合には、タイヤ骨格体を形成する樹脂材料としてポリアミド系熱可塑性エラストマーを用いることが好ましい。

[0042] ポリアミド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アミド系熱可塑性エラストマーの中から融点が160℃～240℃であるものを挙げるができる。ポリアミド系熱可塑性エラストマーの詳細については後述する。

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

[0043] 被覆用組成物に含まれる熱可塑性材料は、ポリエステル系エラストマー、オレフィン系エラストマーなどを含んでいてもよい。

[0044] (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、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。

[0045] (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、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。

[0046] (被覆用組成物中のポリアミド系熱可塑性樹脂及びポリアミド系熱可塑性エラストマーの態様)

本発明の一実施形態における被覆用組成物は、ポリアミド系熱可塑性樹脂及びポリアミド系熱可塑性エラストマーの両方を含み、かつ、ポリアミド系熱可塑性樹脂を含むマトリックス相である海相と、ポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む分散相である島相とを有する態様であってもよい。被覆用組成物を、ポリアミド系熱可塑性樹脂のマトリックスにポリアミド系熱可塑性エラストマーが分散した海島構造とすることで、被覆用組成物に対する補強金属コード部材の接着性を向上させることができる。

[0047] 上記態様の場合における被覆用組成物中のポリアミド系熱可塑性樹脂 (p) とポリアミド系熱可塑性エラストマー (e) との質量比 (p/e) は、ポリアミド系熱可塑性樹脂を含む海相とポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む島相とで構成される海島構造を容易に形成する観点から、95/5~55/45であることが好ましく、90/10~60/40であることが更に好ましく、85/15~70/30であることが特に好ましい。

[0048] なお、ポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む島相がポリアミド系熱可塑性樹脂を含む海相中に微分散していることは、SEM (走査型電子顕微鏡、scanning electron microscope) を用いた写真観察により確認することができる。

[0049] また、ポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む島相のサイズ (島相の長径) は、0.4 μm~10.0 μm程度であることが好ましく、0.5 μm~7 μm程度であることが更に好ましく、0.5 μm~5 μm程度であることが特に好ましい。これら各相のサイズは、SEM (走査型電子顕微鏡、scanning electron microscope) を用いた観察写真を用いて測定することができる。

[0050] 被覆用組成物を接着層に被覆する方法は、特に制限されない。被覆用組成物と接着層との接着性の観点から、溶融押出により被覆を行う方法が好ましい。

被覆用組成物の被覆を溶融押出により行う場合、被覆用組成物と接着層との接着性の観点から、押出機の金型温度を160℃以上240℃以下とすることが好ましく、160℃以上200℃以下とすることがより好ましい。

すなわち、本発明のタイヤにおける被覆用組成物は、金型温度が160℃以上200℃以下の押出機から押出された被覆用組成物であることが好ましい。

[0051] 本発明において、被覆用組成物の厚み（平均層厚）は、特に限定されるものではなく、加熱後の耐久性に優れる点から、10μm以上1000μm以下であることが好ましく、50μm以上700μm以下であることが更に好ましい。

被覆用組成物の平均層厚は、以下の2つの方法により算出できる。

1つ目は、被覆用組成物が被覆された補強金属コードをコードの長さ方向に対して直交する方向に切断して、断面における被覆用組成物の層厚を測定し、この操作を補強金属コード1mあたり10箇所に対して行い、10箇所の被覆用組成物の層厚の測定値を算術平均することで算出する方法が挙げられる。

2つ目は、被覆用組成物を接着層に被覆した補強金属コードの半径から被覆用組成物被覆前の接着層が付与された補強金属コードの半径を減算して被覆用組成物の層厚を求め、この操作を補強金属コード1mあたり10箇所に対して行い、10箇所の被覆用組成物の層厚の測定値を算術平均することで算出する方法が挙げられる。

[0052] [接着層]

本発明における補強金属コード部材の少なくとも一部は、融点が160℃以上200℃以下の接着層を介して、上記被覆用組成物で被覆されている。そして、融点が160℃以上200℃以下の接着層には、ポリアミド系接着

剤が含まれている。

なお、本明細書において、「ポリアミド系接着剤」とは、ポリアミド系熱可塑性樹脂を主成分とし、有機溶剤を含まない固形分100質量%の接着剤であって、常温（室温）では固体又は半固体であるが、加熱により熔融する接着剤（いわゆるホットメルト接着剤）を意味する。

また、「接着層を介して」とは、接着層が、補強金属コード部材と上記被覆用組成物との間の一部又は全てに存在している状態を意味する。

[0053] 接着層の融点が160℃以上200℃以下であり、かつ、ポリアミド系接着剤を含むことで、被覆用組成物被覆後の加熱処理による接着層の弾性率及び降伏強さ等の材料強度の低下を抑制することができ、接着層の接着性低下が抑制される。そのため、補強金属コード部材と接着層、及び接着層と前述の被覆用組成物との間の接着性に優れ、加熱処理後においても樹脂複合層の耐久性に優れる。

[0054] 接着層の融点は、接着層と前述の被覆用組成物との接着性の観点から、160℃以上190℃以下が好ましく、160℃以上180℃以下がより好ましく、170℃以上180℃以下がさらに好ましい。接着層の融点が190℃以下であると、被覆用組成物の被覆時に接着層の一部が熔融し易く、接着性がより向上する。

接着層の融点は、接着層を形成する成分により調整することができる。

[0055] (ポリアミド系接着剤)

ポリアミド系接着剤は、有機溶剤を含まず、加熱熔融して塗布等し、冷却することで固化して接着する接着剤である。ポリアミド系接着剤は、凹凸のある補強金属コード部材の外周面であってもポリアミド系接着剤を密に付着させることができ、補強金属コード部材と上記被覆用組成物とを強固に固定することができる。そのため、補強金属コード部材と上記被覆用組成物との間にポリアミド系接着剤を含む接着層を介在させると、補強金属コード部材と被覆用組成物とを強固に固定することができ、被覆用組成物に対する補強金属コード部材の接着性が向上するものと考えられる。また、ポリアミド系

接着剤は、有機溶剤を含まないので、溶剤の乾燥工程が不要であり、環境面及び生産面の観点からも有機溶剤を含む接着剤よりも優れる。

[0056] ポリアミド系接着剤に含まれるポリアミド系熱可塑性樹脂は、特に限定されるものではない。接着層の融点を 160°C 以上 200°C 以下に調整する観点から、主成分となるポリアミド系熱可塑性樹脂としては、融点が 160°C 以上のものが好ましい。

ポリアミド系接着剤としては、例えば、ダイセルエボニック社製のダイアミドシリーズ（例えば、A6453、A6492、A6470、A6469、A6560、CW1156など）、アルケマ社製のB409、ハリマ化成社製のニューマイトなどの各シリーズなどが挙げられる。

本発明では、接着層に1種又は複数種のポリアミド系接着剤が含まれていてもよい。

[0057] なお、ポリアミド系接着剤には、主成分となる熱可塑性樹脂以外に、必要に応じて、例えば、粘着性付与樹脂、軟化剤（可塑剤）、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤等の添加剤が含まれていてもよい。

[0058] 本発明において、接着層の厚み（平均層厚）は、特に限定されるものではなく、接着層の形成容易性、接着性能等の観点から、 $5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

接着層の平均層厚は、以下の2つの方法により算出できる。

1つ目は、接着層を介して被覆用組成物が被覆された補強金属コードをコードの長さ方向に対して直交する方向に切断して、断面における接着層の層厚を測定し、この操作を補強金属コード1mあたり10箇所に対して行い、10箇所の接着層の層厚の測定値を算術平均することで算出する方法が挙げられる。

2つ目は、接着層を付与した補強金属コードの半径から接着層付与前の補強金属コードの半径を減算して接着層の層厚を求め、この操作を補強金属コード1mあたり10箇所に対して行い、10箇所の接着層の層厚の測定値を

算術平均することで算出する方法が挙げられる。

[0059] 接着層と前記被覆用組成物の厚みの比率は、接着層／被覆用組成物＝1／20～10／1であることが好ましい。

接着層と被覆用組成物の厚みの比率が、1／20以上であると接着層の厚みが十分に確保されるため、接着層としての機能を発現しやすく、より接着力に優れる。一方、接着層と被覆用組成物の厚みの比率が、10／1以下であると接着層が厚くなりすぎず、接着層と被覆用組成物との界面における強度の低下を抑制することができ、タイヤとして十分な耐久性を維持しやすい。

上記と同様の観点から、接着層と前記被覆用組成物の厚みの比率は、接着層／被覆用組成物＝1／10～5／1であることがより好ましい。

[0060] [タイヤ骨格体]

タイヤ骨格体は、タイヤ骨格として機能する限り特に限定はされない。例えば、樹脂またはゴムを主成分とする材料からなり、環状に形成されている。具体的には、例えば、一对のビード部と、該ビード部のタイヤ径方向外側に連なる一对のサイド部と、該サイド部のタイヤ幅方向内側に連なり、各々のサイド部のタイヤ径方向外側端同士を繋ぐクラウン部と、を有し、ビード部に各々ビードコアが埋設されており、該ビードコア間にトロイド状に延在させたカーカスを具えるタイヤ骨格体が挙げられる。

[0061] タイヤ骨格体の材料は特に限定されないが、通常、ゴム材料または樹脂材料から形成されている。タイヤ骨格体は、一般的には、ビードコアやカーカス中の補強コード（有機繊維コード、スチールコード等）以外は、主としてゴム材料または樹脂材料から形成されている。

タイヤの軽量化または製造性の観点から、樹脂材料からなることが好ましい。

[0062] [ゴム材料]

本発明の一実施形態において、「ゴム材料」は、ゴム（ゴム成分）を少なくとも含み、添加剤等の他の成分を含んでいてもよい。ゴムとしては、例え

ば、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴムおよびこれらの混合物を挙げることができる。

[0063] [樹脂材料]

本発明の一実施形態におけるタイヤ骨格体は、軽量化の観点から樹脂材料で形成されていることが好ましい。

本発明の一実施形態において、「樹脂材料」は、樹脂（樹脂成分）を少なくとも含み、添加剤等の他の成分を含んでいてもよい。「樹脂材料」は、好ましくは樹脂成分を50質量%～100質量%含んでいる。また、本明細書において、「樹脂材料」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るが、加硫ゴムは含まない。

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

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

[0064] 熱可塑性エラストマーとしては、例えば、JIS K6418:2007に規定されるポリアミド系熱可塑性エラストマー（TPA）、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー（TPU）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）、ポリエステル系熱可塑性エラストマー（TPEE）、熱可塑性ゴム架橋体（TPV）、若しくはその他の熱可塑性エラストマー（TPZ）等が挙げられる。なお、走行時に必要とされる弾性、製造時の成形性等を考慮すると、タイヤ骨格体を

形成する樹脂材料としては、熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、熱可塑性エラストマーを用いることが更に好ましい。さらに、補強金属コード部材を被覆する熱可塑性樹脂としてポリアミド系熱可塑性樹脂を用いる場合には、特にポリアミド系熱可塑性エラストマーを用いるのが好ましい。

[0065] −ポリアミド系熱可塑性エラストマー−

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

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

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

[0066] 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ができる。

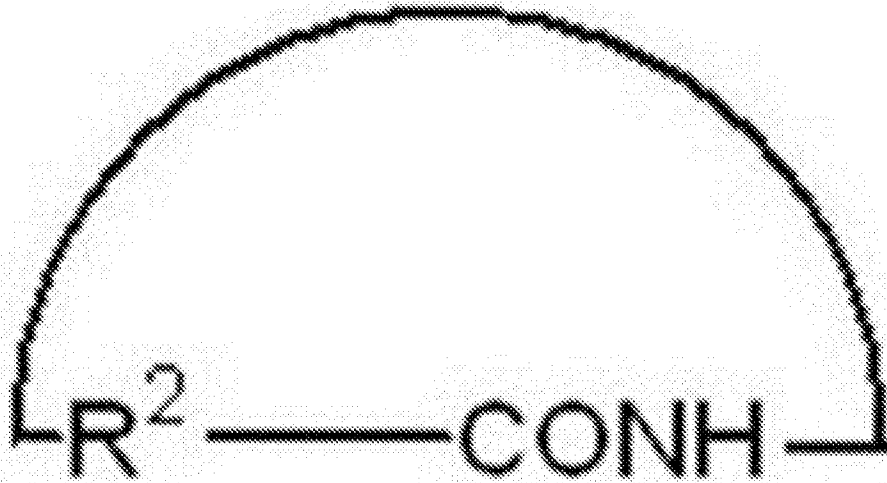
[0067] [化2]



一般式（１）

[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。]

[0068] [化3]



一般式（２）

[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。]

[0069] 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。

一般式（１）又は一般式（２）で表されるモノマーとしては、 ω -アミノカルボン酸又はラクタムが挙げられる。また、ハードセグメントを形成する

ポリアミドとしては、これら ω -アミノカルボン酸又はラクタムの重縮合体、ジアミンとジカルボン酸との共縮重合体等が挙げられる。

[0070] ω -アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、10-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等の炭素数5~20の脂肪族 ω -アミノカルボン酸等を挙げることができる。また、ラクタムとしては、ラウリルラクタム、 ϵ -カプロラクタム、ウデカンラクタム、 ω -エナントラクタム、2-ピロリドン等の炭素数5~20の脂肪族ラクタム等を挙げることができる。

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

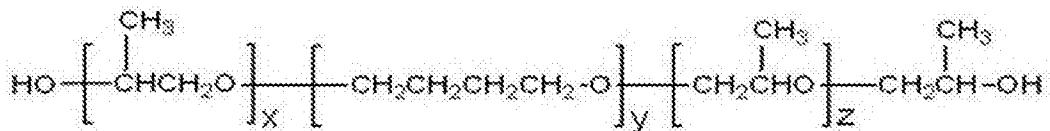
ハードセグメントを形成するポリアミドとしては、ラウリルラクタム、 ϵ -カプロラクタム、又はウデカンラクタムを開環重縮合したポリアミドを好ましく用いることができる。

[0071] 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、AB

A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て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。

[0072] [化4]



一般式(3)

[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。]

[0073] 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、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。

[0074] 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事ができる。これらの中でも、ハードセグメントとソフトセグメントとの組合せとしては、ラウリルラクタムの開環重縮合体/ポリエチレングリコールの組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体/ポリプロピレングリコールの組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体/ポリテトラメチレンエーテルグリコールの組合せ、又はラウリルラクタムの開環重縮合体/ABA型トリブロックポリエーテルの組合せが好ましく、ラウリルラクタムの開環重縮合体/ABA型トリブロックポリエーテルの組合せが特に好ましい。

[0075] 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マー（つまり、ポリアミド）の数平均分子量は、溶融成形性の観点から、3000～15000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が更に好ましい。

[0076] 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。

[0077] ポリアミド系熱可塑性エラストマーの市販品としては、例えば、宇部興産（株）の「UBESTA XPA」シリーズ（例えば、XPA9063X1、XPA9055X1、XPA9048X2、XPA9048X1、XPA9040X1、XPA9040X2 XPA9044等）、ダイセルエボニック（株）の「ベストמיד」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。

[0078] 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、被覆用組成物の融点160℃以上のポリアミド系熱可塑性樹脂や融点160℃以上のポリアミド系熱可塑性エラストマーとの接着性も良好であるため好ましい。

[0079] -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。

[0080] 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事ができる。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。

[0081] ハードセグメントを形成するポリマー（つまり、ポリスチレン）の数平均分子量は、5000～500000が好ましく、10000～200000が更に好ましい。

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

[0082] 数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)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-8320 GPC EcoSEC」等のGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)を用いることができる。

[0083] ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントを形成するポリマー及びソフトセグメントを形成するポリマーを公知の方法によって共重合することで合成することができる。

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

[0084] 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 (例えば、8007、8076等)、「SEPS」シリーズ (2002、2063等) 等を用いることができる。

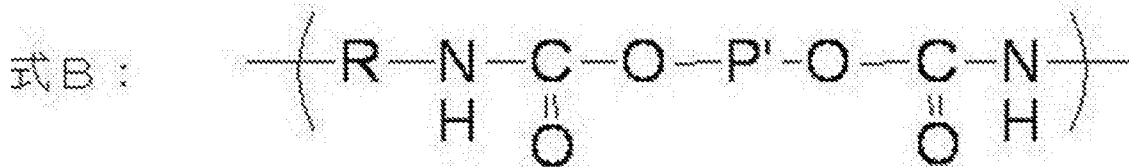
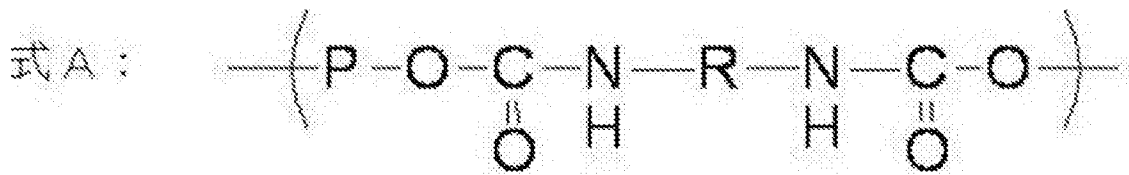
[0085] ーポリウレタン系熱可塑性エラストマーー

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

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

[0086]

[化5]



[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。]

[0087] 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-ε-カプロラクトンジオール、ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）ジオール、ABA型トリブロックポリエーテル等が挙げられる。

これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0088] 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に由来する。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。

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-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4-シクロヘキサ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る用いることができる。

[0089] 式B中、P'で表される短鎖脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、又は芳香族炭化水素としては、例えば、分子量500未満のものを使用することができる。また、P'は、P'で表される短鎖脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、又は芳香族炭化水素を含むジオール化合物に由来する。P'で表される短鎖脂肪族炭化水素を含む脂肪族ジオール化合物としては、例えば、グリコール及びポリアルキレングリコールが挙げられ、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等が挙げられる。

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

さらに、P'で表される芳香族炭化水素を含む芳香族ジオール化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、クロロヒドロキノン、ブromoヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'

ージヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビスフェノールA、1, 1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、1, 4-ジヒドロキシナフタリン、2, 6-ジヒドロキシナフタリン等が挙げられる。

これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0090] ハードセグメントを形成するポリマー（つまり、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。

なお、数平均分子量は既述の方法で測定することができる。

また、数平均分子量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定できない場合、核磁気共鳴（NMR）を用いて分子量を測定してもよい。

具体的には、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を、測定対象のハードセグメントを形成するポリマー又はソフトセグメントを形成するポリマーを重水素化したトリフルオロ酢酸に溶解して、定法に従って測定する。次に、それぞれの官能基の帰属を行い、ハードセグメントを形成するポリマー又はソフトセグメントを形成するポリマーの構造を同定し、分子量を求めることができる。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] ーオレフィン系熱可塑性エラストマーー

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

エチレン、ポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、ポリブテン等が挙げられる。

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

[0094] これらの中でも、オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-4-メチル-1ペンテン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-4-メチル-ペンテン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-ブチルアクリレート共重合体、プロピレン-メタクリル

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

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

[0095] 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。

なお、数平均分子量は既述の方法で測定することができる。

[0096] また、オレフィン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。

[0097] オレフィン系熱可塑性エラストマーの市販品としては、例えば、三井化学（株）製の「タフマー」シリーズ（例えば、A0550S、A1050S、A4050S、A1070S、A4070S、A35070S、A1085S、A4085S、A7090、A70090、MH7007、MH7010、XM-7070、XM-7080、BL4000、BL2481、BL3110、BL3450、P-0275、P-0375、P-0775、P-0180、P-0280、P-0480、P-0680等）、三井・デュポンポリケミカル（株）製の「ニュクレル」シリーズ（例えば、AN4214C、AN4225C、AN42115C、N0903HC、N0908C、AN42012C、N410、N1050H、N1108C、N1110H、N1207C、N1214、AN4221C、N1525、N1560、N0200H、AN4228C、AN4213C、N035C）等、「エルパロイAC」シリーズ（例えば、1125AC、1209AC、1218AC、1609AC、1820AC、1913AC、2112AC、211

6AC、2615AC、2715AC、3117AC、3427AC、3717AC等)、住友化学(株)の「アクリフト」シリーズ、「エバテート」シリーズ等、東ソー(株)製の「ウルトラセン」シリーズ等、プライムポリマー製の「プライムTPO」シリーズ(例えば、E-2900H、F-3900H、E-2900、F-3900、J-5900、E-2910、F-3910、J-5910、E-2710、F-3710、J-5910、E-2740、F-3740、R110MP、R110E、T310E、M142E等)等も用いることができる。

[0098] 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。

[0099] 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/又は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り、更に、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、又は、これらのエステル形成性誘導体等のジカルボン酸成分と、分子量300以下のジオール、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロール等の脂環式ジオール、キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロ

キシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-p-クオターフェニル等の芳香族ジオール等から誘導されるポリエステル、又はこれらのジカルボン酸成分及びジオール成分を2種以上併用した共重合ポリエステルであってもよい。また、3官能以上の多官能カルボン酸成分、多官能オキシ酸成分、多官能ヒドロキシ成分等を5モル%以下の範囲で共重合することも可能である。

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

[0100] また、ソフトセグメントを形成するポリマーとしては、例えば、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエーテル等が挙げられる。

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

脂肪族ポリエステルとしては、ポリ(ϵ -カプロラクトン)、ポリエナントラクトン、ポリカプリロラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート等が挙げられる。

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

等が好ましい。

[0101] 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。

なお、数平均分子量は既述の方法で測定することができる。

[0102] 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。

[0103] ポリエステル系熱可塑性エラストマーの市販品としては、例えば、東レ・デュポン(株)製の「ハイトレル」シリーズ(例えば、3046、5557、6347、4047、4767等)、東洋紡(株)製の「ペルプレン」シリーズ(例えば、P30B、P40B、P40H、P55B、P70B、P150B、P280B、P450B、P150M、S1001、S2001、S5001、S6001、S9001等)等を用いることができる。

[0104] 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。

[0105] タイヤ骨格体を形成するための樹脂材料の融点は、通常100℃～350℃程度であるが、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、100℃～200℃が更に好ましい。

また、樹脂材料には、所望に応じて、ゴム、エラストマー、熱可塑性樹脂

、各種充填剤（例えば、シリカ、炭酸カルシウム、クレイ等）、老化防止剤、オイル、可塑剤、発色剤、耐候剤等の各種添加剤を含有（ブレンド）させてもよい。

[0106] 樹脂材料（もしくは、タイヤ骨格体）自体のJIS K7113:1995に規定される引張弾性率は、50MPa~1000MPaが好ましく、50MPa~800MPaが更に好ましく、50MPa~700MPaが特に好ましい。樹脂材料の引張弾性率が、50MPa~1000MPaであると、タイヤ骨格の形状を保持しつつ、リム組みを効率的に行なうことができる。

[0107] 樹脂材料（もしくは、タイヤ骨格体）自体のJIS K7113:1995に規定される引張強さは、通常、15MPa~70MPa程度であり、17MPa~60MPaが好ましく、20MPa~55MPaが更に好ましい。

[0108] 樹脂材料（もしくは、タイヤ骨格体）自体のJIS K7113:1995に規定される引張降伏強さは、5MPa以上が好ましく、5MPa~20MPaが更に好ましく、5MPa~17MPaが特に好ましい。樹脂材料の引張降伏強さが、5MPa以上であると、走行時等にタイヤにかかる荷重に対する変形に耐えることができる。

[0109] 樹脂材料（もしくは、タイヤ骨格体）自体のJIS K7113:1995に規定される引張降伏伸びは、10%以上が好ましく、10%~70%が更に好ましく、15%~60%が特に好ましい。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、リム組み性を良好にすることができる。

[0110] 樹脂材料（もしくは、タイヤ骨格体）自体のJIS K7113:1995に規定される引張破断伸びは、50%以上が好ましく、100%以上が更に好ましく、150%以上が特に好ましく、200%以上が最も好ましい。樹脂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。

[0111] 樹脂材料（もしくは、タイヤ骨格体）自体のISO 75-2又はASTM D648に規定される荷重たわみ温度（0.45MPa荷重時）は、50℃以上が好ましく、50℃～150℃が更に好ましく、50℃～130℃が特に好ましい。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。

[0112] 本発明のタイヤでは、タイヤ骨格体のマルテンス硬度（d1）、被覆用組成物のマルテンス硬度（d2）、及び接着層のマルテンス硬度（d3）が、 $d1 \leq d2 < d3$ の関係を満たすことが好ましい。被覆用組成物のマルテンス硬度を、接着層のマルテンス硬度よりも小さく、タイヤ骨格体のマルテンス硬度よりも大きく又は同等に設定することで、タイヤ骨格体を構成する樹脂材料と補強金属コード部材との剛性段差が効果的に緩和される。その結果、タイヤの耐久性を更に向上させることができる。

マルテンス硬度は、ISO 14577-1に記載の方法によって測定することができる。

[0113] 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。なお、以下に示す各図（つまり、図1、図2、図3、及び図4）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。

[0114] [第一の実施形態]

まず、図1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1の（A）は、第一の実施形態に係るタイヤの一部の断面を示す斜視図である。図1の（B）は、リムに装着したビード部の断面図である。図1の（A）に示すように、第一の実施形態に係るタイヤ10は、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。

[0115] 本発明の第一の実施形態に係るタイヤ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、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形成されている。

[0116] 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、一つのビード部 12 と一つのサイド部 14 と半幅のクラウン部 16 とを一体として射出成形された同一形状の円環状のタイヤ骨格体半体（タイヤ骨格片） 17 A を互いに向かい合わせ、タイヤ赤道面部分で接合することにより形成されている。

[0117] 本発明の第一の実施形態に係るタイヤ 10 のビード部 12 には、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 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。

[0118] 本発明の第一の実施形態に係るタイヤ 10 のクラウン部 16 には、補強金属コード部材に相当する樹脂被覆コード 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、樹脂被覆コード 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、樹脂被覆コード 26 の詳細については、後述する。

[0119] 本発明の第一の実施形態に係るタイヤ 10 によれば、タイヤ骨格体 17 が樹脂材料で形成されているので、ゴム製のタイヤ骨格体と異なり、加硫を行う必要がなく、製造工程を大幅に簡素化することができ、成形時間の短縮が可能となる。また、本発明の第一の実施形態に係るタイヤ 10 によれば、タイヤ骨格体半体 17 A は左右対称形状、即ち、一方のタイヤ骨格体半体 17 A と他方のタイヤ骨格体半体 17 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。

[0120] 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、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。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（例えば、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。

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17Aが射出成形により成形されているが、これに限定されず、例えば、真空成形、圧空成形、メルトキャスト等により成形されていてもよい。また、第一の実施形態に係るタイヤ10では、タイヤ骨格体17は、2つの部材（つまり、タイヤ骨格体半体17A）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。

[0121] 本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10のビード部12には、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。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との嵌合に問題なければ省略してもよい。

また、本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10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、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の一部であるビード部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、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れば省略してもよい。

[0122] さらに、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。

[0123] 次に、図2を参照しながら、樹脂被覆コード26について説明する。図2は、第一の実施形態に係るタイヤのタイヤ回転軸に沿った断面図であり、樹脂被覆コードがタイヤ骨格体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、本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、樹脂被覆コード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、樹脂被覆コード26のクラウン部16に埋設された部分は、クラウン部16（つまり、タイヤ骨格体17の一部）を構成する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に対する樹脂被覆コード26のタイヤ回転軸方向への埋設深さを示す。本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、樹脂被覆コード26のクラウン部16に対する埋設深さLは、樹脂被覆コード26の直径Dの $1/2$ である。

[0124] 本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、樹脂被覆コード26は、スチール繊維を撚ったスチールコード（つまり、補強金属コード部材）27を芯として、そのスチールコード27の外周が、ポリアミド系接着剤を含む

融点160℃以上200℃以下の接着層25を介して、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む被覆用組成物で被覆された構造を有している。樹脂被覆コード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。

[0125] 本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、スチール繊維を撚ったスチールコード27の外周の全体を、ポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層25を介して、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む被覆用組成物で被覆した樹脂被覆コード26が、同種のポリアミド系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、スチールコード27を被覆する被覆用組成物28とタイヤ骨格体17との接触面積が大きくなり、樹脂被覆コード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。

[0126] なお、本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、樹脂被覆コード26のクラウン部16に対する埋設深さLは、樹脂被覆コード26の直径Dの $1/2$ であるが、 $1/5$ 以上であれば好ましく、 $1/2$ を超えることが特に好ましい。そして、樹脂被覆コード26の全体がクラウン部16に埋設されることが最も好ましい。樹脂被覆コード26の埋設深さLが、樹脂被覆コード26の直径Dの $1/2$ を超えると、樹脂被覆コード26の寸法上、埋設部から飛び出し難くなる。そして、樹脂被覆コード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、樹脂被覆コード26が埋設されたクラウン部16上に部材が載置された場合であっても、樹脂被覆コード26の周辺部に空気が入るのを抑制することができる。

[0127] スチールコード27を被覆する樹脂複合層の層厚は、特に限定されるものではなく、平均層厚が0.2mm～4.0mmであることが好ましく、0.5mm～3.0mmであることが更に好ましく、0.5mm～2.5mmで

あることが特に好ましい。

[0128] また、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、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他の種類の熱可塑性樹脂材料で形成したトレッドを用いてもよい。

[0129] 以下、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及び加圧されると、上記接合部が熔融し、タイヤ骨格体半体同士が融着し、これら部材が一体となってタイヤ骨格体17が形成される。

[0130] [樹脂被覆コード成形工程]

次に、樹脂被覆コード成形工程について説明する。リールからスチールコード27を巻出し、その表面を洗浄する。次に、スチールコードの外周を、押出機から押し出したポリアミド系接着剤で被覆する。そして、接着剤層が形成されたスチールコードの外周を、押出時の金型温度を接着剤層の融点以上（好ましくは融点以上、且つ、160℃以上200℃以下）に設定した押出機から押出した被覆用組成物（本実施形態では、融点が160℃～240℃ポリアミド系熱可塑性エラストマー）で被覆することで、スチールコード27の外周がポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着剤層を介して被覆用組成物28で被覆された樹脂被覆コード26を形成する。

そして、形成された樹脂被覆コード26をリール58に巻き取る。

[0131] [樹脂被覆コード巻回工程]

次に、図3を参照しながら、樹脂被覆コード巻回工程について説明する。図3は、樹脂被覆コード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被覆コード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、樹脂被覆コード供給装置56は、樹脂被覆コード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、樹脂被覆コード加熱装置59と、樹脂被覆コード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の樹脂被覆コード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、第1のローラ60又は第2のローラ64の表面は、熔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、加熱された樹脂被覆コードはタイヤ骨格体を形成する樹脂に強固に一体化される。

[0132] 樹脂被覆コード加熱装置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、樹脂被覆コード加熱装置59は、内部に熱風が供給される、内部空間を樹脂被覆コード26が通過する加熱ボックス74と、加熱された樹脂被覆コード26を排出する排出口76とを備えている。

[0133] 本工程では、まず、樹脂被覆コード加熱装置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被覆コード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、樹脂被覆コード26の温度を100℃～250℃程度に加熱）する。加熱された樹脂被覆コード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、加熱された樹脂被覆コード26の被覆樹脂がクラウン部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、樹脂被覆コードは隣接する樹脂被覆コード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、樹脂被覆コード26を埋設した部分へのエア入りが抑制される。

[0134] 樹脂被覆コード26の埋設深さLは、樹脂被覆コード26の加熱温度、樹脂被覆コード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、樹脂被覆コード26の埋設深さLが、樹脂被覆コード26の直径Dの1/5以上となるように設定されている。

[0135] 次に、タイヤ骨格体17の外周面に加硫済みの帯状のトレッド30を1周分巻き付けてタイヤ骨格体17の外周面にトレッド30を、接着剤等を用いて接着する。なお、トレッド30には、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ュアトレッド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ュアトレッドを接着する工程と同様の工程である。

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。

[0136] (作用)

本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、ポリアミド系熱可塑性エラストマーで形成されたタイヤ骨格体17の外周面に、スチールコード27を芯とし、このスチールコード27を、ポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層25を介して、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む被覆用組成物28で被覆した樹脂被覆コード26が巻回されている。

被覆用組成物を被覆するときの押出機の金型温度を接着層の融点以上とす

ることで、押出機から押出された被覆用組成物が、融点160℃以上200℃以下の接着層の一部を融解し、被覆用組成物と融点160℃以上200℃以下の接着層との界面で熱融着による分子の絡み合い及び分子間相互作用が起こり、接着性が向上する。

また、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む被覆用組成物を、ポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層に被覆することで、加熱処理に対する耐久性に優れた樹脂複合層となる。

さらに、被覆用組成物28に含まれる熱可塑性材料は、タイヤ骨格体17を形成する樹脂材料と同種のポリアミド系熱可塑性エラストマーであるため、被覆用組成物28とタイヤ骨格体17とは接着性が高い。また、融点160℃以上200℃以下の接着層25に含まれるポリアミド系接着剤は、スチールコード27、及び融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む被覆用組成物28との接着性が高い。このように、樹脂被覆コード26がタイヤ骨格体17を形成する樹脂材料と同種のポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む被覆用組成物28で被覆されていると、異種の樹脂材料を用いる場合と比較して、樹脂被覆コード26とタイヤ骨格体との硬さの差が小さくなる。そのため、樹脂被覆コード26をタイヤ骨格体17に十分に密着及び固定することができる。

さらに、本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、スチールコード27を、ポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む被覆用組成物28で直接被覆するのではなく、スチールコード27及び被覆用組成物28の両方に対して高い接着性を示すポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層25を介している。そのため、スチールコード27は、被覆用組成物28に対して優れた接着性を示す。その結果、走行時に補強金属コード部材が動くことを効果的に抑制することができる。

[0137] また、本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、樹脂材料で形成されたタイヤ骨格体17のクラウン部16の外周面に、上記樹脂材料よりも剛

性が高い樹脂被覆コード26が周方向へ螺旋状に巻回されているので、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と、熱可塑性の樹脂材料で形成されたタイヤ骨格体17のクリープが防止される。

[0138] さらに、本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、樹脂被覆コード26の少なくとも一部が、タイヤ骨格体17の軸方向に沿った断面視（図1の（A）に示される断面）で、樹脂材料で形成されたタイヤ骨格体17のクラウン部16の外周面に埋設され、且つ、樹脂材料に密着しているため、製造時のエア入りが抑制され、走行時の入力等によって樹脂被覆コード26が動くことが抑制される。その結果、樹脂被覆コード26、タイヤ骨格体17、及びトレッド30における剥離等の発生が抑制され、タイヤ10の耐久性が向上する。

[0139] そして、本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、図2に示すように、樹脂被覆コード26の埋設深さLが直径Dの $1/5$ 以上となっているため、製造時のエア入りが効果的に抑制され、走行時の入力等によって樹脂被覆コード26が動くことが更に抑制される。

[0140] また、本発明の第一の実施形態に係るタイヤ10では、ビード部12に金属材料からなる環状のビードコア18が埋設されているため、従来のゴム製の空気入りタイヤと同様に、リム20に対してタイヤ骨格体17、すなわちタイヤ10が強固に保持される。

[0141] なお、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熔融させ、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。

[0142] 本発明の第一の実施形態に係るタイヤの製造方法では、樹脂被覆コード供給装置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。

[0143] 本発明の第一の実施形態に係るタイヤの製造方法では、樹脂被覆コード 2 6 を加熱し、加熱した樹脂被覆コード 2 6 が接触する部分のタイヤ骨格体 1 7 の表面を溶融又は軟化させる態様としたが、本発明はこの態様に限定されず、樹脂被覆コード 2 6 を加熱せずに熱風生成装置を用い、樹脂被覆コード 2 6 が埋設されるクラウン部 1 6 の外周面を加熱した後、樹脂被覆コード 2 6 をクラウン部 1 6 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、樹脂被覆コード加熱装置 5 9 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、樹脂被覆コード 2 6 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。

[0144] 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、樹脂被覆コード 2 6 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 6 4 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。

樹脂被覆コード 2 6 は、螺旋巻きすることが製造上は容易であるが、幅方向で樹脂被覆コード 2 6 を不連続に配置する方法等も考えられる。

[0145] 本発明の第一の実施形態に係るタイヤ 1 0 は、ビード部 1 2 をリム 2 0 に装着することでタイヤ 1 0 とリム 2 0 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。

[0146] [第二の実施形態]

次に、図 4 を参照しながら、本発明の第二の実施形態に係るタイヤについて説明する。図 4 は、本発明の第二の実施形態に係るタイヤのタイヤ骨格体のクラウン部上に、補強金属コード部材が埋設された補強コード被覆層を有する態様を示す、タイヤ回転軸に沿った断面図である。

図4に示すように、本発明の第二の実施形態に係るタイヤは、タイヤ骨格体のクラウン部16の表面にスチールコード27（補強金属コード部材）が埋設された補強コード被覆層29を有し、補強コード被覆層29上にトレッド30が配置されている。本発明の第二の実施形態に係るタイヤは、上記の点以外は第一の実施形態と同様の構成を有し、上記第一の実施形態と同様の構成については同じ番号を付している。

[0147] 本発明の第二の実施形態に係るタイヤでは、タイヤ骨格体17は、上述の第一の実施形態と同様に、融点160℃以上の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。

図4に示すように、本発明の第二の実施形態に係るタイヤには、クラウン部16に、タイヤ骨格体17の周方向に巻回されたスチールコード27が埋設された補強コード被覆層29が設けられている。ここで、スチールコード27は、その一部が接着層25を介してタイヤ骨格体17のクラウン部16の表面に埋設されている。補強コード被覆層29は、少なくとも融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む被覆用組成物（上記第一の実施形態における被覆用組成物28と同様の被覆用組成物）を用いて形成されている。また、融点160℃以上200℃以下の接着層25は、ポリアミド系接着剤（上記第一の実施形態と同様のポリアミド系接着剤）を用いて形成されている。

[0148] 補強コード被覆層29の層厚は、特に限定されるものではなく、耐久性及びタイヤ骨格体17及びトレッド30との接着性を考慮すると、平均層厚がおおよそ0.2mm～4.0mmであることが好ましく、0.5mm～3.0mmであることが更に好ましく、0.5mm～2.5mmであることが特に好ましい。

[0149] また、補強コード被覆層29の弾性率は、タイヤ骨格体17を形成する樹脂材料の弾性率よりも高く、スチールコード27の弾性率よりも低い範囲内に設定することが好ましい。また、補強コード被覆層29の弾性率がタイヤ骨格体17を形成する熱可塑性の樹脂材料の弾性率の20倍以下である場合

には、クラウン部が硬くなり過ぎず、リム組み性が容易になる。

[0150] 以下、本発明の第二の実施形態に係るタイヤの製造方法について説明する。

[骨格形成工程]

まず、上述の第一の実施形態と同様にして、タイヤ骨格体半体 17A を形成し、これを接合金型によって加熱及び押圧し、タイヤ骨格体 17 を形成する。

[0151] [補強金属コード部材巻回工程]

本発明の第二の実施形態に係るタイヤの製造方法に用いる装置は、上述の第一の実施形態と同様であり、上述の第一の実施形態の図 3 に示す樹脂被覆コード供給装置 56 におけるリール 58 には、スチールコード 27 を巻き付けたものが用いられる。次いで、リール 58 に巻き付けられたスチールコード 27 は、第一の実施形態と同様にして、タイヤ骨格体 17 の外周面にその一部が埋設されながら、タイヤ骨格体 17 の外周面に沿って巻回される。本発明の第二の実施形態に係るタイヤの製造方法では、後述のように、補強コード被覆層 29 を形成した後、該層に接着層 25 を介してスチールコード 27 を埋設させることで、スチールコード 27 の外周表面に少なくともポリアミド系熱可塑性エラストマーを含む被覆用組成物を被覆させる。

このため、本発明の第二の実施形態に係るタイヤの製造方法では、スチールコード 27 のクラウン部 16 に対する埋設深さ L は、スチールコード 27 の直径 D2 の $1/5$ 以下となるように設定することが好ましい。

[0152] [積層工程]

次に、スチールコード 27 を埋設させたタイヤ骨格体 17 の外周面に、上記被覆用組成物を、溶融押出機等（図示せず）を用いて塗布し、補強コード被覆層 29 を形成する。このとき、溶融押出機の金型温度は接着層の融点以上とする。

形成した補強コード被覆層 29 上に、未加硫状態のクッションゴムを 1 周分巻き付け、そのクッションゴムの上に、例えば、ゴムセメント組成物等の

接合剤を塗布し、その上加硫済み又は半加硫状態のトレッドゴムを1周分巻き付けて、生タイヤ骨格体状態とする。

[0153] 次に、生タイヤ骨格体状態のタイヤ骨格体17の外周面に、加硫済みの帯状のトレッド30を1周分巻き付ける。トレッド30は、接着剤等を用いて、タイヤ骨格体17の外周面に接着する。なお、トレッド30には、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ュアトレッド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ュアトレッドを接着する工程と同様の工程である。

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、本発明の第二の実施形態に係るタイヤの完成となる。

[0154] (作用)

本発明の第二の実施形態に係るタイヤでは、第一の実施形態に係るタイヤの効果に加えて、タイヤ骨格体17の外周面上に補強コード被覆層29を設けているので、スチールコード27を更に強固にタイヤ骨格体17上に固定することができるという効果を奏する。

[0155] また、本発明の第二の実施形態に係るタイヤにおいても、第一の実施形態と同様に、スチールコード27をクラウン部16へ螺旋状に巻回する構成としたが、本発明はこれに限らず、スチールコード27が幅方向で不連続となるように巻回してもよい。

[0156] 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

[0157] 以下、本発明により、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。

[0158] [実施例1]

上述の樹脂被覆コード成形工程に従い、平均直径 $\phi 1.15\text{ mm}$ のマルチフィラメント（ $\phi 0.35\text{ mm}$ のモノフィラメント（スチール製、強力：280 N、伸度：3%）を撚った撚り線）に、240°Cで加熱溶融させた表1に記載のポリアミド系接着剤A-1（つまり、100質量%）を、平均層厚が100 μm となるように付着させた後、金型温度を200°Cに設定した押出機にて押出した被覆用組成物（ポリアミド系熱可塑性エラストマー）N-1（つまり、100質量%）で被覆し、冷却することにより、マルチフィラメントの外周がポリアミド系接着剤A-1を含む接着層を介して被覆用組成物N-1で被覆された補強金属コード（樹脂被覆コード）を得た。

得られた樹脂被覆コードを用いて、上述の第一の実施形態と同様の方法により、タイヤを形成した。タイヤ骨格体の形成材料には、被覆用組成物に用いたポリアミド系熱可塑性エラストマー（N-1）と同じものを用いた。

なお、接着層の融点は、示差走査熱量測定（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用いた。融点の測定は、示差走査熱量計を用いて、ASTM D 3418-8に準拠して測定した。具体的には、測定対象をアルミニウム製パンに載せ、対照用に空パンをセットし、昇温速度10°C/minで測定を行った。測定装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いた。

[0159] [実施例2～4、比較例1～4]

実施例2～実施例4及び比較例3～比較例4においては、実施例1のポリアミド系接着剤A-1を、表1に記載のポリアミド系接着剤又はホットメルト系接着剤に変更した以外は実施例1と同様にして、樹脂被覆コード及びタイヤを作製した。比較例2においては、実施例1の被覆用組成物N-1を、表1に記載の被覆用組成物N-2に変更した以外は実施例1と同様にして、樹脂被覆コード及びタイヤを作製した。

[0160] <評価>

1. 加熱処理後の接着性低下率

接着性低下率の評価は、以下に示す手順にて行った。

上記で得られた各実施例及び比較例の樹脂被覆コードをそれぞれ2つ用意し、一方は未加熱サンプルとした。もう一方は140℃のオーブン中で30分加熱し、加熱処理サンプルとした。

得られた未加熱サンプル及び加熱処理サンプルについて樹脂被覆コードの、マルチフィラメント（補強金属コード）とポリアミド系又はホットメルト系接着剤（接着層）との接着性を（株）エー・アンド・デイ製の「TENSIRON RTF-1210」を用いて、JIS K 6854-2:1999「接着剤—はく離接着強さ試験方法—第2部：180度はく離」に記載される試験方法に準拠し、引張速度100mm/minで180°剥離試験で評価し、剥離力（単位：N）を測定した。未加熱サンプルにおける剥離力に対する加熱処理サンプルにおける剥離力を百分率（%）で評価し、加熱処理後の接着性低下率とした。

なお、加熱処理後の接着性低下率が5%以下であると接着性は良好であり、接着性低下率が5%を超えると接着性に劣る。

[0161] 2. 熱可塑性エラストマーと接着層の接着性

各実施例及び比較例の樹脂被覆コードについて、上記の1. 加熱処理後の接着性低下率の評価と同様の方法で未加熱サンプルに対して剥離試験を行い、熱可塑性エラストマー（被覆用組成物）と接着層との接着性を評価した。接着性は、剥離試験において補強金属コードと接着層との間で剥離した場合を「A」とし、接着層と被覆用組成物との間で剥離した場合を「B」とした。評価の結果が「A」であれば被覆用組成物と接着層との接着性に良好であり、「B」であると「A」に比べて接着性に劣る。

[0162] 3. 加熱処理後の樹脂被覆コードの耐久性

上記の1. 加熱処理後の接着性低下率の評価及び2. 熱可塑性エラストマーと接着層の接着性の評価の結果から下記の基準に従って加熱処理後の樹脂被覆コードの耐久性を評価した。なお、評価の結果が下記「A」であると加熱処理後の樹脂被覆コードは耐久性に優れ、「A」、「B」、「C」の順に

耐久性が劣る。

－評価基準－

A：加熱処理後の接着性低下率が5%以下であり、剥離試験において補強金属コードと接着層との間で剥離する。

B：加熱処理後の接着性低下率が5%以下であり、剥離試験において接着層と被覆用組成物との間で剥離する。

C：加熱処理後の接着性低下率が5%を超える。

[0163] 4. 引張特性

各実施例又は比較例の接着層に用いられるポリアミド系接着剤又はホットメルト接着剤について、127mm×12.7mm（長さ×幅）、1.6mm（厚さ）の金型にて射出成形によってサンプルを作製した。この際、各実施例及び比較例のサンプルについて240℃で射出成形を行った。更に、各サンプルを打ち抜き、JIS K 6251：1993に規定されるダンベル状試験片（5号形試験片）を作製した。

次いで、島津製作所社製、島津オートグラフAGS-J（5KN）を用いて、引張速度を200mm/minに設定し、試料片の引張降伏強さ、及び引張弾性率を測定した。

[0164] 5. 貯蔵弾性率

各実施例又は比較例の接着層に用いられるポリアミド系接着剤又はホットメルト接着剤について、JIS K 6394：2007規格に準拠して23℃、100℃、125℃、140℃、及び150℃における貯蔵弾性率を測定した。

[0165] 6. 高熱時の耐変形性

高熱時の耐変形性の評価は、以下に示す手順にて行った。

上記で得られた各実施例及び比較例の樹脂被覆コードを用いて作成した未加硫タイヤを用意し、170℃の加硫機で20分間加熱した。加硫後、タイヤのカットサンプルを作成し、樹脂被覆コードの被覆樹脂および接着層の変形状態を肉眼で観察した。観察の結果、タイヤ補強材としての使用に実用上

問題のない場合にはA、タイヤの膨れ、裂け、穴開き等の実用上問題がある変形が見られる場合にはCと評価した。

[0166] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
被覆用組成物	N-1	100	100	100	100	100		100	100
	N-2						100		
接着層	A-1	100					100		
	A-2		100						
	A-3			100					
	A-4					100			
	A-5							100	
	A-6				100				
	A-7								100
測定値	被覆用組成物の層厚(μm)	400	400	400	400	400	400	400	400
	接着層の層厚(μm)	100	100	100	100	100	100	100	100
	接着層の融点(°C)	171	178	196	164	142	171	146	205
	引張降伏強さ(Mpa) 23°C	28.1	20.3	29.1	16.8	25.1	28.1	33.0	25.2
	引張強性率(Mpa) 23°C	326	495	310	320	957	326	395	550
	貯蔵弾性率(Mpa) 23°C	345	159	354	134	337	345	223	186
	貯蔵弾性率(Mpa) 100°C	30.8	35.2	57.2	11.9	37	30.8	50.5	42.3
	貯蔵弾性率(Mpa) 125°C	8.18	18.5	44.3	3.18	7	8.18	26.0	21.6
	貯蔵弾性率(Mpa) 140°C	1.86	8.97	33.2	0.72	測定不能	1.86	12.6	19.5
	貯蔵弾性率(Mpa) 150°C	0.69	4.28	24.1	0.27	測定不能	0.69	測定不能	5.01
評価結果	加熱処理後の接着性低率(%) (処理温度:140°C)	0.8	0	0	1	7	0.8	6	0
	熱可塑性エラストマー と接着層の接着性 (樹脂被覆温度:240°C)	A	A	B	A	A	A	A	C
	加熱処理後の樹脂被覆コードの耐久性 高温時の寸変形性	A	A	B	A	C	A	C	C

[0167] 表1中の成分は、次のとおりである。

- ・ A-1 : ダイセルエポニック (株) 製の「A6492」 (ポリアミド系接着剤、融点 : 171°C)
- ・ A-2 : アルケマ社製の「B409」 (ポリアミド系接着剤、融点 : 178°C)
- ・ A-3 : (株) T&K TOKA製の「PA40L」 (ポリアミド系接着剤、融点 : 196°C)
- ・ A-4 : 三井化学 (株) 製の「アドマーQE060」 (ホットメルト系接着剤 : 酸変性ポリプロピレン樹脂、融点 : 142°C)
- ・ A-5 : アルケマ社製の「M1186」 (ポリアミド系接着剤、融点 : 148°C)
- ・ A-6 : ダイセルエポニック (株) 製の「A6560」 (ポリアミド系接着剤、融点 : 164°C)
- ・ A-7 : (株) T&K TOKA製の「PA50M」 (ポリアミド系接着剤、融点 : 205°C)
- ・ N-1 : 宇部興産 (株) 製の「UBESTA XPA9055」 (ポリア

ミド系熱可塑性エラストマー（TPA）、融点：167℃）

・N-2：宇部興産（株）製の「UBESTA XPA9040」（ポリア

ミド系熱可塑性エラストマー（TPA）、融点：145℃）

[0168] 表1に示すように、実施例のタイヤにおける被覆された補強金属コードは、比較例のタイヤにおける被覆された補強金属コードと比較して、加熱処理後の接着性低下率が低いことがわかる。また、実施例のタイヤにおける被覆された補強金属コードは、熱可塑性エラストマーと接着層の接着性にも優れることがわかる。以上のことから実施例のタイヤにおける被覆された補強金属コードは、加熱処理後において樹脂複合層の耐久性に優れることがわかる。また、この耐久性に優れた補強金属コードをタイヤ骨格体の外周部に巻回したタイヤは、比較例のタイヤに比して、耐久性に優れることが見込まれる。

[0169] 2015年6月29日に出願された日本国特許出願2015-130176の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

また、この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

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

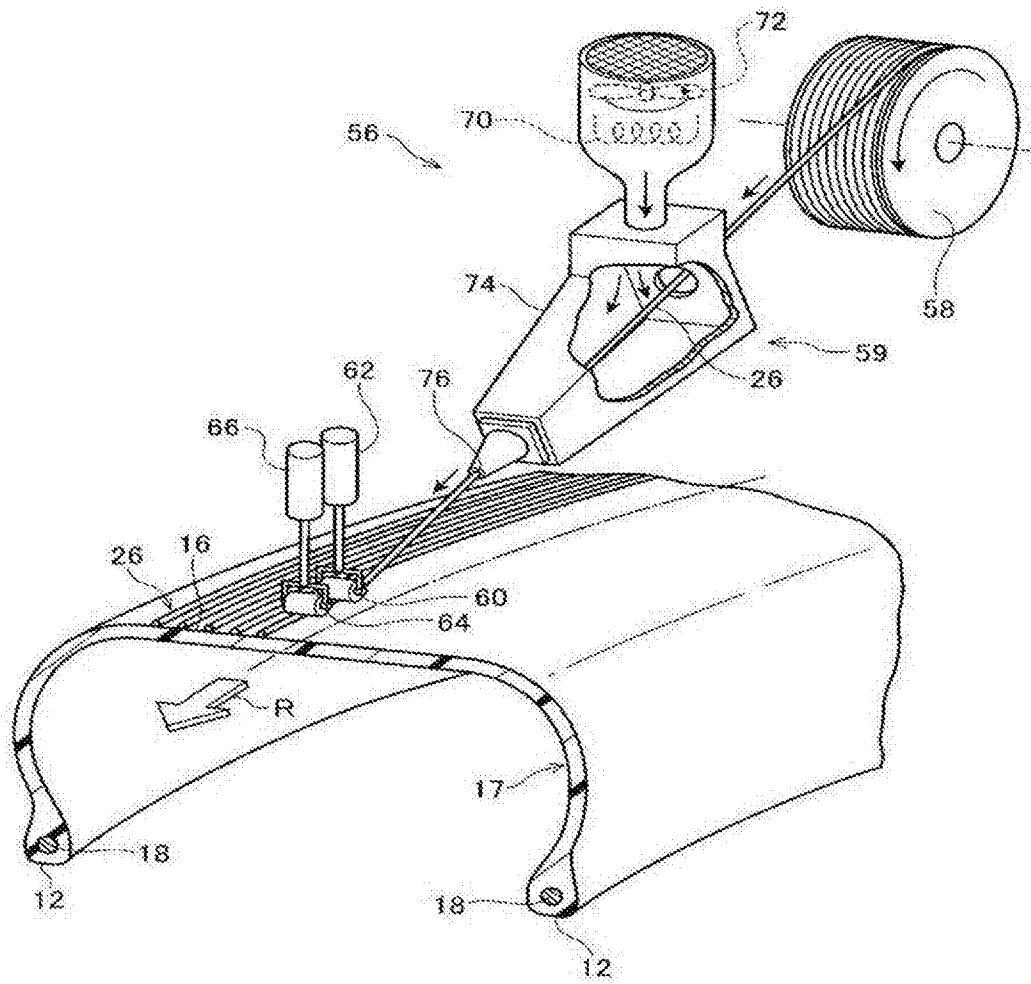
請求の範囲

- [請求項1] タイヤ骨格体と、
 少なくとも該タイヤ骨格体の外周部に巻回される補強金属コード部材と、を有し、
 前記補強金属コード部材の少なくとも一部が、ポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層を介して、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂及び融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性材料を含む被覆用組成物で被覆されているタイヤ。
- [請求項2] 前記接着層の融点が160℃以上180℃以下である請求項1に記載のタイヤ。
- [請求項3] 前記接着層の厚みが、5μm以上200μm以下の範囲内である請求項1又は請求項2に記載のタイヤ。
- [請求項4] 前記被覆用組成物の厚みが、10μm以上1000μm以下の範囲内である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のタイヤ。
- [請求項5] 前記接着層と前記被覆用組成物の厚みの比率が、接着層／被覆用組成物＝1／20～10／1である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のタイヤ。
- [請求項6] 前記タイヤ骨格体が、樹脂成分を50質量％～100質量％含む樹脂材料からなるものである、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のタイヤ。
- [請求項7] タイヤ骨格体を形成する工程と、
 補強金属コード部材の少なくとも一部を、ポリアミド系接着剤を含む融点160℃以上200℃以下の接着層を介して、融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性樹脂及び融点が160℃～240℃であるポリアミド系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性材料を含む被覆用組成物で被覆する工程と、

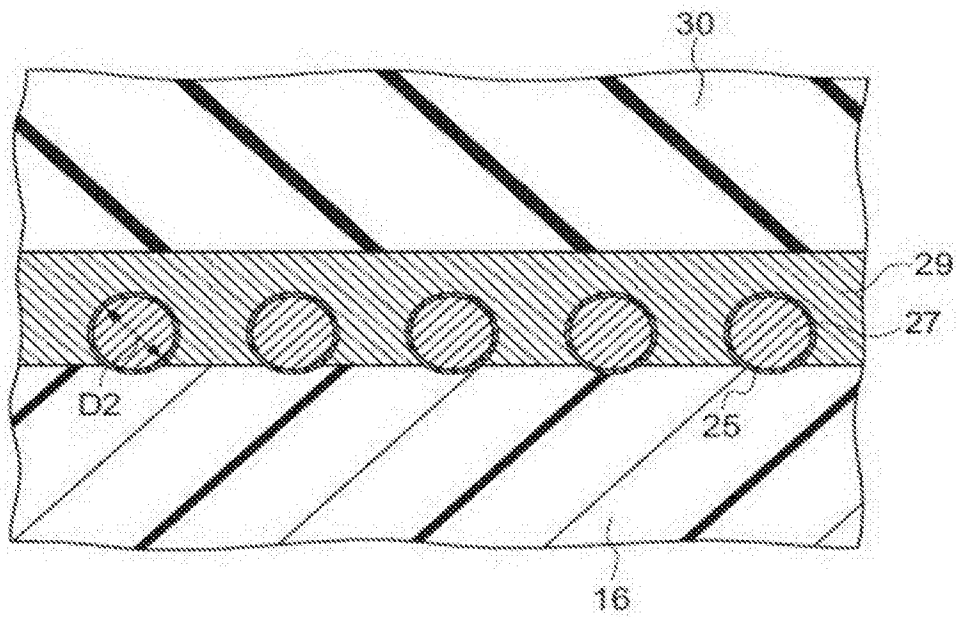
前記補強金属コード部材を前記タイヤ骨格体に巻回する工程と、を有し、

前記被覆用組成物を被覆する工程は、前記被覆用組成物を金型温度が接着層の融点以上、かつ、160℃以上200℃以下の押出機から押出すことで被覆を行うタイヤの製造方法。

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B60C5/01(2006.01)i, B29D30/06(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)
B60C1/00, B60C5/01, B60C9/00-9/30, B29D30/06-30/72, D07B1/06

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-169227 A (Michelin et Cie (Compagnie Generale des Etablissements Michelin)), 30 July 1986 (30.07.1986), entire text; all drawings & US 4754794 A & JP 3-148308 A & EP 189749 A1 & DE 3660529 D & FR 2576247 A & AT 36484 E & AU 5251686 A & ES 550982 A & BR 8600191 A & CA 1278162 A & ZA 8600357 A & OA 8189 A	1-7

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 August 2016 (16.08.16)	Date of mailing of the international search report 23 August 2016 (23.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069311

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-25110 A (Michelin et Cie (Compagnie Generale des Etablissements Michelin)), 02 February 1988 (02.02.1988), entire text; all drawings & US 5127456 A & JP 9-366 U & EP 252395 A1 & FR 2601293 A & AU 7533287 A & BR 8703529 A & CA 1317865 A & KR 10-1996-0016689 B	1-7
A	JP 2011-42235 A (Bridgestone Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), entire text; all drawings & US 2012/0152428 A1 & WO 2011/021702 A1 & EP 2468531 A1 & CN 102548774 A	1-7
A	WO 2014/175453 A1 (Bridgestone Corp.), 30 October 2014 (30.10.2014), entire text; all drawings & US 2016/0152079 A1 & EP 2990220 A1 & CN 105163957 A	1-7
A	JP 2013-180619 A (Bridgestone Corp.), 12 September 2013 (12.09.2013), entire text; all drawings & US 2015/0053323 A1 & WO 2013/129627 A1 & EP 2821250 A1 & CN 104144798 A	1-7
A	JP 2015-513006 A (Compagnie Generale des Etablissements Michelin), 30 April 2015 (30.04.2015), entire text; all drawings & US 2015/0030851 A1 & WO 2013/117474 A1 & EP 2812177 A1 & FR 2986455 A1 & CN 104080596 A	1-7
E,A	WO 2016/084535 A1 (Bridgestone Corp.), 02 June 2016 (02.06.2016), entire text; all drawings & JP 2016-97944 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B60C5/01(2006.01)i, B29D30/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B60C1/00, B60C5/01, B60C9/00-9/30, B29D30/06-30/72, D07B1/06

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 61-169227 A (ミシュラン、エ、コンパニー (コンパニー、ゼネラル、デ、ゼタブリスマン、ミシュラン)) 1986.07.30, 全文, 全図 & US 4754794 A & JP 3-148308 A & EP 189749 A1 & DE 3660529 D & FR 2576247 A & AT 36484 E & AU 5251686 A & ES 550982 A & BR 8600191 A & CA 1278162 A & ZA 8600357 A & OA 8189 A	1-7
A	JP 63-25110 A (ミシュラン、エ、コンパニー (コンパニー、ゼネラル、デ、ゼタブリスマン、ミシュラン)) 1988.02.02, 全文, 全図 & US 5127456 A & JP 9-366 U & EP 252395 A1 & FR 2601293 A & AU	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

16.08.2016

国際調査報告の発送日

23.08.2016

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)

松岡 美和

4 F

9617

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	7533287 A & BR 8703529 A & CA 1317865 A & KR 10-1996-0016689 B JP 2011-42235 A (株式会社ブリヂストン) 2011.03.03, 全文, 全図 & US 2012/0152428 A1 & WO 2011/021702 A1 & EP 2468531 A1 & CN 102548774 A	1-7
A	WO 2014/175453 A1 (株式会社ブリヂストン) 2014.10.30, 全文, 全 図 & US 2016/0152079 A1 & EP 2990220 A1 & CN 105163957 A	1-7
A	JP 2013-180619 A (株式会社ブリヂストン) 2013.09.12, 全文, 全図 & US 2015/0053323 A1 & WO 2013/129627 A1 & EP 2821250 A1 & CN 104144798 A	1-7
A	JP 2015-513006 A (コンパニー ゼネラル デ エタブリスマ ン ミシュラン) 2015.04.30, 全文, 全図 & US 2015/0030851 A1 & WO 2013/117474 A1 & EP 2812177 A1 & FR 2986455 A1 & CN 104080596 A	1-7
E, A	WO 2016/084535 A1 (株式会社ブリヂストン) 2016.06.02, 全文, 全 図 & JP 2016-97944 A	1-7