

(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
2024年11月21日(21.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/237206 A1

(51) 国際特許分類:

D06M 15/693 (2006.01) D06M 15/55 (2006.01)
D06M 13/11 (2006.01) D06M 15/244 (2006.01)
D06M 13/395 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017455

(22) 国際出願日: 2024年5月10日(10.05.2024)

(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 2023-079706 2023年5月12日(12.05.2023) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 渡邊 亮平 (WATANABE Ryohei);
〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1 丁目2
番1号 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 麻
生 祥史 (ASO Yoshifumi); 〒7028601 岡山県岡
山市南区海岸通1 丁目2 番1号 株式会
社クラレ内 Okayama (JP). 岡本 稔 (OKAMOTO
Minoru); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2 0
4 5 番地の1 株式会社クラレ内 Okayama
(JP). 藤井 彩花 (FUJII Ayaka); 〒7100801 岡

山県倉敷市酒津2 0 4 5 番地の1 株式
会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎
ノ門三丁目2 5 番2号 虎ノ門E S
ビル7階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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,

(54) Title: COATED FIBERS AND MOLDED BODY USING SAME

(54) 発明の名称: 被覆繊維及びそれを用いた成形体

(57) Abstract: These coated fibers have excellent sizing performance and adhesion with rubber, as well as excellent strength after friction, and further, can be manufactured while suppressing contamination of manufacturing equipment. The coated fibers are characterized by being fibers coated with a coating containing one or more selected from the group consisting of an adhesive composition containing conjugated diene rubber and a reactant of the adhesive composition, and also characterized in that the molecular weight distribution curve by GPC analysis of the coating satisfies both condition (1) and condition (2). Condition (1): Has at least one peak with a molecular weight in the range from 2,600 to 19,000. Condition (2): The area ratio [(A)/(B)] is 0.5-9.0, where (A) is the area under the curve in which the molecular weight is in the range from 2,600 to 19,000 and (B) is the area under the curve in which the molecular weight is in the range of 19,000-540,000.

(57) 要約: ゴムとの接着性及び収束性に優れると共に、摩擦後の強度にも優れ、更に製造設備の汚染を抑制しながら製造することができる被覆繊維であって、共役ジエン系ゴムを含む接着性組成物及び前記接着性組成物の反応物からなる群から選ばれる1種以上を含む被覆物で繊維を被覆した被覆繊維であり、前記被覆物のGPC解析による分子量分布曲線が下記条件(1)及び条件(2)をとともに満たすことを特徴とする被覆繊維。<条件(1)>分子量が2,600~19,000である範囲に少なくとも1つのピークを有する。<条件(2)>分子量が2,600~19,000である範囲における曲線下面積を(A)、分子量が19,000~540,000である範囲における曲線下面積を(B)とした場合において、面積比[(A)/(B)]が0.5~9.0である。

IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：被覆繊維及びそれを用いた成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ゴムとの接着性に優れる被覆繊維、及びそれを用いた成形体に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、タイヤ、コンベアベルト、及びホース（例えば、自動車用オイルブレーキホース）等の工業用ゴム製品は、ビニロン及びレーヨン等の合成繊維や木綿等の天然繊維を用いて補強されている。これらの製品において、ゴムが有する優れた物理的特性（例えば、高強度及び高弾性率）等を十分に発揮させるためには、繊維とゴムとを強固に接着させる必要がある。従来、かかる方法として、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとを主成分とするRFLと呼ばれる接着剤を用いる方法が広く知られている（特許文献1及び特許文献2）。

[0003] しかしながら、ホルムアルデヒドは発がん性の疑いがあり、レゾルシンは環境ホルモンの疑いがあることから代替材料の開発が望まれている。具体的に特許文献3には、繊維の表面の少なくとも一部に、共役ジエン系ゴム及びオイルを含有する接着成分を有し、該オイルの20℃における蒸気圧が10Pa以下である補強繊維が記載されている。

また特許文献4には、繊維と、前記繊維の表面の少なくとも一部を覆う表面改質層とを有し、前記表面改質層の表面における固体表面ゼータ電位が特定の範囲にある表面改質繊維が記載されており、更に特許文献5には、繊維と、前記繊維の表面の少なくとも一部を覆う表面改質層と、前記表面改質層の少なくとも一部を覆う共役ジエン系ゴムを含有する接着層とを有する補強繊維であり、前記表面改質層が、1～3級アミノ基、及びイミノ基から選ばれる1種以上の官能基を有し、重量平均分子量（Mw）が300以上であるポリアミン化合物を含む補強繊維が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開昭54-4976号公報
特許文献2：特開昭58-2370号公報
特許文献3：国際公開第2020/175404号公報
特許文献4：国際公開第2021/106559号公報
特許文献5：国際公開第2022/044460号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 特許文献3～5に記載された補強繊維では、原料となる繊維に対して比較的高分子量の液状ゴムを付着させることにより繊維とゴムとの接着性を向上させている。このような補強繊維であれば繊維とゴムとが十分に接着するが、更なる接着性の向上が望まれていた。また、比較的高分子量の液状ゴムを繊維表面に付着させる場合、製造工程において繊維が通過する保持ローラーが汚染されることがあり生産性が低下することがあった。

したがって、従来のRFLを用いた方法と同様に優れた接着力を有すると共に、繊維が劣化しない接着方法であって、且つ製造設備の汚染が少なく効率的に生産することができる技術が求められていた。

- [0006] 本発明の課題は、レゾルシン及びホルムアルデヒドを含有しない接着性組成物を用いた被覆繊維であって、ゴムとの接着性、及び収束性に優れると共に、摩擦後の強度にも優れ、更に製造設備の汚染を抑制しながら製造することができる被覆繊維、及びそれを用いた成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討した結果、接着性組成物として比較的低分子量の共役ジエン系ゴムを用いた場合であっても、被覆物のGPC解析による分子量分布曲線が特定の範囲にピークを有し、更にGPC解析による特定範囲の2つの面積が特定の比になるように調整すると、レ

ゾルシン及びホルムアルデヒドを使用しなくてもゴムとの接着性、及び収束性に優れると共に、摩擦後の強度にも優れる被覆繊維が得られ、且つ製造設備の汚染も抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は以下 [1] ~ [12] に関する。

[1] 共役ジエン系ゴムを含む接着性組成物及び前記接着性組成物の反応物からなる群から選ばれる1種以上を含む被覆物で繊維を被覆した被覆繊維であり、前記被覆物のGPC解析による分子量分布曲線が下記条件(1)及び条件(2)をとともに満たすことを特徴とする被覆繊維。

<条件(1)>

分子量が2,600~19,000である範囲に少なくとも1つのピークを有する。

<条件(2)>

分子量が2,600~19,000である範囲における曲線下面積を(A)、分子量が19,000~540,000である範囲における曲線下面積を(B)とした場合において、面積比 $[(A) / (B)]$ が0.5~9.0である。

[2] 前記接着性組成物が更に架橋剤を含有する、前記[1]に記載の被覆繊維。

[3] 前記反応物が、前記共役ジエン系ゴム同士が架橋剤を介して結合したもの、及び/又は前記共役ジエン系ゴムと前記繊維とが架橋剤を介して結合したものである、前記[2]に記載の被覆繊維。

[4] 前記架橋剤がエポキシ樹脂及びイソシアネート樹脂からなる群から選ばれる1種以上である、前記[2]又は[3]に記載の被覆繊維。

[5] 前記被覆物の付着量が、前記繊維100質量部に対して0.01~10.0質量部である、前記[1]~[4]のいずれかに記載の被覆繊維。

[6] 前記被覆物のGPC解析における分子量分布曲線のピークが、分子量が2,600~15,000である範囲にある、前記[1]~[5]のいずれかに記載の被覆繊維。

[7] 前記共役ジエン系ゴムが液状である、前記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の被覆繊維。

[8] 前記共役ジエン系ゴムが、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、アクリロニトリル及びファルネセンからなる群から選ばれる 1 種以上に由来する単量体単位を有する、前記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の被覆繊維。

[9] 前記接着性組成物が、20℃における蒸気圧が10Pa以下であるオイルを更に含む、前記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の被覆繊維。

[10] 前記繊維が、ポリアミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエステル系繊維、及び再生セルロース系繊維からなる群から選ばれる 1 種以上である、前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の被覆繊維。

[11] 前記共役ジエン系ゴムを含む水系接着剤を前記繊維に付着させた後、加熱することにより得られた、前記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の被覆繊維。

[12] 前記 [1] ~ [11] のいずれかに記載の被覆繊維を用いた成形体。

発明の効果

[0009] 本発明は、レゾルシン及びホルムアルデヒドを含有しない接着性組成物を用いた被覆繊維であって、ゴムとの接着性及び収束性に優れると共に、摩擦後の強度にも優れ、更に製造設備の汚染を抑制しながら製造することができる被覆繊維、及びそれを用いた成形体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 図1は被覆繊維の金属摩擦試験機を示す模式図である。

[図2] 図2は分子量7,000付近に極大点がある分子量分布曲線の参考図である。

[図3] 図3は分子量10,000付近に極大点がある分子量分布曲線の参考図である。

発明を実施するための形態

[0011] [被覆繊維]

本発明の被覆繊維は、共役ジエン系ゴムを含む接着性組成物及び前記接着性組成物の反応物からなる群から選ばれる1種以上を含む被覆物で繊維を被覆した被覆繊維であり、前記被覆物のGPC解析による分子量分布曲線が下記条件(1)及び条件(2)をともに満たすことを特徴とするものである。なお、本発明におけるGPC解析による分子量分布曲線は、実施例に記載の方法により解析したものをいう。

[0012] <条件(1)>

本発明においては、前記被覆物のGPC解析による分子量分布曲線が、分子量が2,600~19,000である範囲に少なくとも1つのピークを有する。なお、本明細書においてピークとは前記分子量分布曲線における極大点を意味し、例えば、図2に示した分子量分布曲線では分子量が約7,000付近に極大点が認められ、これがピークを意味している。また図3に示した分子量分布曲線においては10,000付近に極大点が認められ、これもピークを意味している。本発明においては特定の範囲内に少なくとも1つの極大点を有することを意味する。

本発明の好ましい態様では、前記ピークは、共役ジエン系ゴムを含む成分に由来する。前記範囲内に少なくとも1つのピークを有することにより、低分子量の共役ジエン系ゴムを用いた場合であっても、ゴムとの接着性、特にEPDM(エチレンプロピレンジエンゴム)等の低極性のゴムとの接着性を向上させることができる。ピークを有することは、特定の分子量領域の成分が他の成分より多く存在していることを意味し、その近傍の分子量を有する成分とともに、接着性を発現することができる。また、前記範囲内に少なくとも1つのピークを有するように調整することにより、被覆物中に過度に大きな分子量を有する化合物が含まれないため被覆繊維の製造時の工程汚染を抑制することが可能になる。なお、前記範囲内に少なくとも1つのピークを有するようにするためには、低分子量の共役ジエン系ゴムを用いることにより実現することができる。更に、例えば後述する架橋剤を用いて低分子量の

共役ジエン系ゴム同士を高分子量化しすぎない程度に架橋させることにより実現することもできる。本発明において前記範囲に少なくとも1つのピークを有していればよいが、ピークは1つであることが好ましく、当該1つのピークが存在する分子量の範囲は2,600~15,000であることが好ましく、4,500~14,000であることがより好ましく、6,000~13,000であることが更に好ましく、7,000~12,000であることがより更に好ましく、8,000~11,000であることが特に好ましい。

[0013] <条件(2)>

本発明においては、前記被覆物のGPC解析による分子量分布曲線について、分子量が2,600~19,000である範囲における曲線下面積を(A)、分子量が19,000~540,000である範囲における曲線下面積を(B)としたときの面積比 $[(A)/(B)]$ が0.5~9.0である。前記面積比が前記範囲内であると、被覆物中の比較的低分子量の化合物と比較的高分子量の化合物とのバランスが良好になり、ゴムとの接着性を向上させつつ、工程汚染を抑制することが可能になる。更に、被覆繊維の収束性、及び摩擦後の強度も向上させることができる。これらの観点から、前記面積比 $[(A)/(B)]$ は1.0~8.8であることが好ましく、1.4~8.7であることがより好ましく、1.8~8.5であることが更に好ましい。本発明の好ましい態様では、前記面積(A)及び面積(B)は、共役ジエン系ゴムを含む成分に由来する。また、本発明の効果のバランスの観点から、好ましい一態様では、前記面積比 $[(A)/(B)]$ は1.0~5.0であることが好ましく、1.5~3.5であることがより好ましく、2.0~3.5であることがさらに好ましい。

なお、前記面積比は、例えば、低分子量の共役ジエン系ゴムを用い、且つ後述する架橋剤を用いて低分子量の共役ジエン系ゴム同士を架橋させること等により実現することができる。

[0014] <接着性組成物>

本発明に用いる接着性組成物は共役ジエン系ゴムを含むものである。本発明の好ましい一態様において、接着性組成物は変性共役ジエン系ゴムを含む。本発明においては、比較的分子量の共役ジエン系ゴム（好ましくは変性共役ジエン系ゴム）を含む接着性組成物、及び前記接着性組成物の反応物（すなわち、前記共役ジエン系ゴム（好ましくは変性共役ジエン系ゴム）同士を反応させることにより得られる反応物）からなる群から選ばれる1種以上を含む被覆物で繊維を覆っており、前記反応物は過度に反応しすぎないように調整して得られた物であるため、優れた接着性を有しつつ製造工程を汚染しないという優れた効果を有するものである。また前記反応物は適度な分子量を有する化合物で構成されることから、本発明の被覆繊維は収束性、及び摩擦後の強度にも優れている。

なお、本発明における「被覆繊維」は、繊維の表面の少なくとも一部が前記被覆物で被覆されていればよく、繊維の表面の少なくとも一部に、例えば、膜や層として被覆物が存在する態様であってもよく、繊維の原料に被覆物が含まれており、繊維そのものの表面の一部に被覆物が存在する態様であってもよい。

以下、接着性組成物に用いる化合物及び接着性組成物の反応物について詳細に説明する。

[0015] [共役ジエン系ゴム]

本発明において用いる共役ジエン系ゴムは、分子内に少なくとも共役ジエンに由来する単量体単位（以下、「共役ジエン単位」ともいう。）を含むものであり、例えば、共役ジエン系ゴム中の全単量体単位中に共役ジエンに由来する単量体単位を50モル%以上含有するものが好ましい。

前記共役ジエン単量体としては、例えば、ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（以下、「イソプレン」ともいう。）、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、1,3,

7-オクタトリエン、ミルセン、クロロプレン、アクリロニトリル及びファルネセン等が挙げられる。これら共役ジエンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。共役ジエン系ゴムは、加硫時の反応性の観点から、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、アクリロニトリル及びファルネセンからなる群から選ばれる1種以上に由来する単量体単位を有することが好ましく、ブタジエン及びイソプレンから選ばれる1種以上に由来する単量体単位を有することがより好ましい。

[0016] 本発明において用いる共役ジエン系ゴムは、接着を阻害しない程度であれば前記共役ジエン単量体以外の他の単量体に由来する単位を含んでいてもよい。他の単量体としては、共重合可能なエチレン性不飽和単量体や芳香族ビニル化合物が挙げられる。

前記エチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、1-ブテン、及びイソブチレン等のオレフィン等が挙げられる。

前記芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4-メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、及びジビニルベンゼン等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

共役ジエン系ゴムが共役ジエン単量体以外の他の単量体に由来する単量体単位を含有する場合、その含有量は30モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましく、5モル%以下であることが更に好ましい。

[0017] 本発明において用いる共役ジエン系ゴムは、未変性のものであってもよい

が、その一部に官能基を有するものであることが好ましく、水素結合性官能基を有するものが好ましく、少なくとも一部の重合体鎖に共役ジエン単位を含み、かつ、該重合体鎖の側鎖又は末端に水素結合性官能基を有する変性共役ジエン系ゴムがより好ましい。未変性共役ジエン系ゴムと変性共役ジエン系ゴムとを併用してもよい。

変性共役ジエン系ゴムの場合、被着体であるゴム及び繊維のそれぞれと相互作用することによって、両者をより効果的に接着させることにつながる。変性共役ジエン系ゴムと被着ゴムとを加硫し、共有結合を形成させた場合は、強い凝集力が生じるため、より一層接着性が向上する。

また、繊維として親水性繊維を用いた場合は、変性共役ジエン系ゴムに含まれる水素結合性官能基が親水性繊維と水素結合を形成することにより接着性が向上すると考えられる。

[0018] なお、本明細書において、「水素結合」とは、電気陰性度の大きな原子（O、N、S等）に結合し、電氣的に陽性に分極した水素原子（ドナー）と、孤立電子対を有する電氣的に陰性な原子（アクセプター）との間に形成される結合性の相互作用を意味する。

[0019] 本発明において「水素結合性官能基」とは、前記水素結合においてドナー及びアクセプターとして機能することのできる官能基である。具体的には、ヒドロキシ基、エーテル基、メルカプト基、カルボキシ基、カルボニル基、アルデヒド基、アミノ基、イミノ基、イミダゾール基、ウレタン基、アミド基、ウレア基、イソシアネート基、ニトリル基、シラノール基及びこれらの誘導体等が挙げられる。アルデヒド基の誘導体としては、そのアセタール化体が挙げられる。カルボキシ基の誘導体としては、その塩、そのエステル化体、そのアミド化体、及びその酸無水物が挙げられる。シラノール基の誘導体としては、そのエステル化体が挙げられる。また、カルボキシ基としては、モノカルボン酸由来の基、ジカルボン酸由来の基が挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシ基、アルデヒド基、アルデヒド基のアセタール化体、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、カルボキシ基のエステル化体、カルボキシ

基の酸無水物、カルボニル基、シラノール基、シラノール基のエステル化体、アミノ基、イミダゾール基、及びメルカプト基から選ばれる1種以上が好ましい。

[0020] これらの中でも、接着性を向上させる観点、変性共役ジエン系ゴムの製造容易性の観点から、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、カルボキシ基の塩、カルボキシ基のエステル化体、及びカルボキシ基の酸無水物から選ばれる1種以上が好ましく、カルボキシ基、カルボキシ基のエステル化体、カルボキシ基の酸無水物から選ばれる1種以上がより好ましく、無水マレイン酸のエステル化体及び無水マレイン酸由来の官能基が更に好ましい。

[0021] 変性共役ジエン系ゴム中の水素結合性官能基数は、ゴム接着性に優れる被覆繊維を得る観点から、1分子当たりの平均で、2個以上であることが好ましく、3個以上であることがより好ましい。また、前記水素結合性官能基数は、変性共役ジエン系ゴムの粘度を適切な範囲に制御し、取り扱い性を向上させる観点から、1分子当たりの平均で、80個以下であることが好ましく、40個以下であることがより好ましく、30個以下であることが更に好ましく、20個以下であることがより更に好ましく、10個以下であることがより更に好ましい。

[0022] 変性共役ジエン系ゴム1分子当たりの平均水素結合性官能基数は、変性共役ジエン系ゴムの水素結合性官能基の当量（g/eq）とスチレン換算の数平均分子量 M_n から、下記式に基づき算出される。変性共役ジエン系ゴムの水素結合性官能基の当量は、水素結合性官能基1個当たりに結合している共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体の質量を意味する。

$$1 \text{ 分子当たりの平均水素結合性官能基数} = [(\text{数平均分子量} (M_n)) / (\text{スチレン単位の分子量}) \times (\text{共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体単位の平均分子量})] / (\text{水素結合性官能基の当量})$$

なお、水素結合性官能基の当量の算出方法は、水素結合性官能基の種類により適宜選択することができる。

[0023] 変性共役ジエン系ゴムを得る方法としては、例えば、共役ジエン単量体の重合化合物に変性化合物を付加することにより得る方法（以下、「製造方法（１）」ともいう。）や、共役ジエン重合体を酸化することにより得る方法（以下、「製造方法（２）」ともいう。）、共役ジエン単量体と水素結合性官能基を有するラジカル重合性化合物とを共重合することにより得る方法（以下、「製造方法（３）」ともいう。）、重合活性末端を有する未変性の共役ジエン単量体の重合化合物に対して重合停止剤を添加する前に該重合活性末端と反応し得る変性化合物を添加する方法（以下、「製造方法（４）」ともいう。）が挙げられる。

[0024] ・変性共役ジエン系ゴムの製造方法（１）

製造方法（１）は、共役ジエン単量体の重合化合物、すなわち未変性の共役ジエン系ゴム（以下、「未変性共役ジエン系ゴム」ともいう。）に変性化合物を付加する方法である。

未変性共役ジエン系ゴムは、共役ジエン及び必要に応じて共役ジエン以外の他の単量体を、例えば、乳化重合法、又は溶液重合法等により重合して得ることができる。

未変性共役ジエン系ゴムの製造方法としては、前記方法の中でも溶液重合法が好ましい。

[0025] 前記溶液重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、溶媒中で、チーグラ系触媒、メタロセン系触媒、アニオン重合可能な活性金属又は活性金属化合物を使用して、必要に応じて極性化合物の存在下で、所定量の共役ジエンを含む単量体を重合する。

溶媒としては、例えば、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

[0026] アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、スト

ロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。これらアニオン重合可能な活性金属の中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。

[0027] アニオン重合可能な活性金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、ジリチオナフタレン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。これら有機アルカリ金属化合物の中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。

[0028] 前記有機アルカリ金属化合物の使用量は、目的とする未変性共役ジエン系ゴム及び変性共役ジエン系ゴムの溶融粘度、分子量等に応じて適宜設定できるが、共役ジエンを含む全単量体100質量部に対して、通常0.01~3質量部の量で使用される。

前記有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン等の第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

[0029] 極性化合物は、アニオン重合において、通常、反応を失活させず、共役ジエン部位のミクロ構造を調整するため用いられる。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物等が挙げられる。極性化合物は、有機アルカリ金属化合物1モルに対して、通常0.01~1,000モ

ルの量で使用される。

溶液重合の温度は、通常 $-80\sim+150^{\circ}\text{C}$ であり、 $0\sim100^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $10\sim90^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。重合様式は回分式あるいは連続式のいずれでもよい。

重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、メタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられる。得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いで、重合化物を析出させるか、重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することにより未変性共役ジエン系ゴムを単離できる。

[0030] 前記乳化重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、所定量の共役ジエンを含む単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合する。

乳化剤としては、例えば炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩及びロジン酸塩等が挙げられる。長鎖脂肪酸塩としては、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩等が挙げられる。

分散溶媒としては通常、水が使用され、重合時の安定性が阻害されない範囲で、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。

ラジカル重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウムのような過硫酸塩、有機過酸化物、過酸化水素等が挙げられる。

得られる未変性共役ジエン系ゴムの分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、 γ -テルピネン、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

[0031] 乳化重合の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類等により適宜設定できるが、通常 $0\sim100^{\circ}\text{C}$ であり、 $0\sim60^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。

[0032] 重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノンやベンゾキノン等のキノン系化合物、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。

[0033] 重合反応停止後、必要に応じて老化防止剤を添加してもよい。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応単量体を除去し、次いで、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系のpHを所定の値に調整しながら、重合化物を凝固させた後、分散溶媒を分離することによって重合化物を回収する。次いで水洗、及び脱水後、乾燥することで、未変性共役ジエン系ゴムが得られる。なお、凝固の際に、必要に応じて予めラテックスと乳化分散液にした伸展油とを混合し、油展した未変性共役ジエン系ゴムとして回収してもよい。

[0034] (製造方法(1)で用いる変性化合物)

製造方法(1)で用いる変性化合物に特に制限はないが、被覆繊維の接着性を向上させる観点から、水素結合性官能基を有しているものが好ましい。水素結合性官能基としては、前述と同様のものが挙げられる。それらの中でも、水素結合力の強さの観点から、アミノ基、イミダゾール基、ウレア基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シラノール基、アルデヒド基、カルボキシ基及びその誘導体が好ましい。カルボキシ基の誘導体としては、その塩、そのエステル化体、そのアミド化体、又はその酸無水物が好ましい。これらの水素結合性官能基を有する変性化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0035] 前記変性化合物としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水2,3-ジメチルマレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；マレイン酸エステル、フマル酸エステル、シトラコン酸エステル、イタコン酸エステル等の不飽和カルボン酸エステル；マレイン酸アミド、フマ

ル酸アミド、シトラコン酸アミド、イタコン酸アミド等の不飽和カルボン酸アミド；マレイン酸イミド、フマル酸イミド、シトラコン酸イミド、イタコン酸イミド等の不飽和カルボン酸イミド；ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メルカプトメチルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルメトキシジメチルシラン、2-メルカプトエチルエトキシジメチルシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン、3-メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、及び3-メルカプトプロピルエトキシジメチルシラン等のシラン化合物等が挙げられる。

[0036] 前記変性化合物の使用量は、未変性共役ジエン系ゴム100質量部に対して、0.1～100質量部であることが好ましく、0.5～50質量部であることがより好ましく、1～30質量部であることがより更に好ましい。

[0037] 反応温度は通常0～200℃であることが好ましく、50～200℃であることがより好ましい。

[0038] 変性共役ジエン系ゴムにおける変性化合物の付加量は、未変性共役ジエン系ゴム100質量部に対して、0.5～40質量部であることが好ましく、1～30質量部であることがより好ましく、1.5～20質量部であることが更に好ましい。変性共役ジエン系ゴム中に付加された変性化合物量は、変性化合物の酸価を基に算出することもでき、また、赤外分光法、核磁気共鳴分光法等の各種分析機器を用いて求めることもできる。なお、前記変性化合物の付加量は、特定の測定方法で一律に測定することが困難であることから、使用する変性化合物の種類に応じて適切な分析方法を選択する必要がある。

[0039] 前記変性化合物を未変性共役ジエン系ゴムに付加させる方法は特に限定さ

れず、例えば、液状の未変性共役ジエン系ゴムと、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸誘導体、及びシラン化合物等から選ばれる1種以上の変性化合物と、更に必要に応じてラジカル発生剤を加えて、有機溶媒の存在下又は非存在下に加熱する方法が挙げられる。使用するラジカル発生剤には特に制限はなく、通常市販されている有機過酸化物、アゾ系化合物、過酸化水素等が使用できる。

前記方法で使用される有機溶媒としては、一般的には炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒が挙げられる。これら有機溶媒の中でも、*n*-ブタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒が好ましい。

[0040] また、未変性共役ジエン系ゴムに前記変性化合物をグラフト化し水素結合性官能基を導入した後、更に該官能基と反応し得る変性化合物を添加して別の水素結合性官能基を重合体中に導入してもよい。具体的には、例えば、リビングアニオン重合して得られる未変性共役ジエン系ゴムに対し、無水マレイン酸をグラフト化した後、2-ヒドロキシエチルメタクリレートやメタノール等の水酸基を有する化合物、水等の化合物を反応させる方法が挙げられる。

[0041] 更に、未変性共役ジエン系ゴムや変性共役ジエン系ゴム（上記の方法によって得られる、水素結合性官能基を導入した共役ジエン系ゴム）に変性化合物を付加する反応を行う際、副反応を抑制する観点等から、老化防止剤を添加してもよい。該老化防止剤は通常市販されているものが使用でき、例えば、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、*N*-フェニル-*N'*-(1,3-ジメチルブチル)-*p*-フェニレンジアミン（ノクラック6C）等が挙げられる。

老化防止剤の添加量は、未変性共役ジエン系ゴム100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、0.05~5質量部であることがより好ましい。老化防止剤の添加量が前記範囲内であると副反応を抑制することができ、収率よく変性共役ジエン系ゴムを得ることができる。

[0042] ・変性共役ジエン系ゴムの製造方法（２）

製造方法（２）としては、原料となる未変性共役ジエン系ゴムを酸化することにより分子内に酸化反応によって生じた酸素を含む官能基や結合を有する酸化共役ジエン系ゴムを得る方法が挙げられる。該官能基や結合としては、具体的には、ヒドロキシ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル結合等が挙げられる。

未変性共役ジエン系ゴムは、製造方法（１）と同様の方法で得ることができる。

原料共役ジエン系ゴムを酸化する方法としては、酸化温度以上の温度で熱処理する方法（以下「製造方法（２－１）」ともいう。）、原料共役ジエン系ゴムの吸収波長の光を照射することで活性化させて酸素と反応させる方法（以下「製造方法（２－２）」ともいう。）等が挙げられる。中でも、原料共役ジエン系ゴムを酸化温度以上の温度で熱処理することで得る方法（製造方法（２－１））が好ましい。

なお、共役ジエン系ゴムの酸化反応を行う段階は特に限定されず、共役ジエン系ゴムとオイルとを混合する前に行ってもよいし、共役ジエン系ゴムとオイルとを混合した後に行ってもよいし、共役ジエン系ゴムとオイルとを混合した状態で繊維に付着させた後に行ってもよい。

[0043] 酸化共役ジエン系ゴムの製造方法（２－１）

製造方法（２－１）は、原料となる未変性共役ジエン系ゴムを酸化温度以上の温度で熱処理する方法である。該熱処理は、酸素を含む雰囲気下、好ましくは空気雰囲気下で行われる。

熱処理の温度は、原料共役ジエン系ゴムが酸化する温度であれば特に制限はないが、酸化の反応速度を高め、生産性を向上させる観点から、 150°C 以上であることが好ましく、 170°C 以上であることがより好ましく、 190°C 以上であることが更に好ましい。後述のように原料共役ジエン系ゴムの酸化が親水性繊維の表面で行われる場合、繊維の劣化を防ぐという観点から、 240°C 以下であることが好ましく、 220°C 以下であることがより好ま

しい。

熱処理の時間は、原料共役ジエン系ゴムが劣化しない範囲であれば特に制限はないが、30分以下であることが好ましく、20分以下であることがより好ましい。未変性共役ジエン系ゴムを十分に酸化させる観点から、熱処理の時間は1秒以上であることが好ましく、10秒以上であることがより好ましく、30秒以上であることが更に好ましい。

また、原料共役ジエン系ゴムに熱ラジカル発生剤を添加することにより酸化反応に必要な温度を下げることもできる。

[0044] 前記熱ラジカル発生剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物、レドックス系開始剤等が挙げられる。中でも、熱ラジカル発生剤が共役ジエン系ゴムと結合し、共役ジエン系ゴムに酸素を含む構造が付加される観点から、過酸化物が好ましい。

前記過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ペルオキシ酢酸 *t*-ブチル、ペルオキシ安息香酸 *t*-ブチル、ペルオキシオクタン酸 *t*-ブチル、ペルオキシネオデカン酸 *t*-ブチル、ペルオキシイソ酪酸 *t*-ブチル、過酸化ラウロイル、ペルオキシピバル酸 *t*-アミル、ペルオキシピバル酸 *t*-ブチル、過酸化ジクミル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

[0045] 前記アゾ化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-ブタンニトリル)、4, 4'-アゾビス (4-ペンタン酸)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル)、2- (*t*-ブチルアゾ) -2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(1, 1)-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス (2-メチル-N-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス (N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン) ジクロリド、2, 2'-アゾビス (N, N'-ジメチレンイソブチルアミド)、2, 2'-アゾビス (2-メチル-N-[1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -

2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド) 二水和物等が挙げられる。

なお、前記熱ラジカル発生剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせることで用いることができる。

[0046] また、前記熱ラジカル発生剤として、レドックス系開始剤を用いてもよい。該レドックス系開始剤としては、例えば、過加硫酸塩と酸性亜硫酸ナトリウムと硫酸第一鉄との組み合わせ物、t-ブチルヒドロパーオキシドと酸性亜硫酸ナトリウムと硫酸第一鉄との組み合わせ物、p-メンタンヒドロパーオキシドと硫酸第一鉄とエチレンジアミン四酢酸ナトリウムとナトリウムホルムアルデヒドサルホキシレートとの組み合わせ物等が挙げられる。

[0047] 酸化共役ジエン系ゴムの製造方法(2-2)

製造方法(2-2)は、原料となる未変性共役ジエン系ゴムの吸収波長の光を照射することで活性化させて酸素と反応させる方法である。

製造方法(2-2)は、酸素を含む雰囲気下、好ましくは空気雰囲気下で行われる。使用する光の波長は原料共役ジエン系ゴムが吸収してラジカル反応を起こす波長であれば特に制限はないが、原料共役ジエン系ゴムが強く吸収する紫外線が好ましい。

また、原料共役ジエン系ゴムに光ラジカル発生剤を添加することにより酸化反応に必要な光の照射量を下げることができる。

[0048] 前記光ラジカル発生剤としては、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-

オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等が挙げられる。なお、前記光ラジカル発生剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0049] ・変性共役ジエン系ゴムの製造方法(3)

製造方法(3)としては、共役ジエン単量体と水素結合性官能基を有するラジカル重合性化合物とを、公知の方法でランダム共重合、ブロック共重合又はグラフト共重合する方法が挙げられる。

[0050] (製造方法(3)で用いる水素結合性官能基を有するラジカル重合性化合物)

製造方法(3)で用いる水素結合性官能基を有するラジカル重合性化合物は、分子内に水素結合性官能基と反応性多重結合との両方を有する化合物であれば特に制限はない。具体的には、反応性の多重結合を有するアルデヒド、該アルデヒドのアセタール化体；反応性の多重結合を有するモノカルボン酸、該モノカルボン酸の塩、該モノカルボン酸のエステル化体、該モノカルボン酸の酸無水物；反応性の多重結合を有するジカルボン酸、該ジカルボン酸の塩、該ジカルボン酸のエステル化体、該ジカルボン酸の酸無水物；及び反応性の多重結合を有するアミン化合物等が挙げられる。

[0051] 前記多重結合を有するアルデヒドのうち、反応性炭素-炭素二重結合を有するアルデヒドとしては、例えば、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド、3-ブテナール、2-メチル-2-ブテナール、2-メチル-3-ブテナール、2, 2-ジメチル-3-ブテナール、3-メチル-2-ブテナール、3-メチル-3-ブテナール、2-ペンテナール、2-メチル

− 2 −ペンテナール、 3 −ペンテナール、 3 −メチル− 4 −ペンテナール、 4 −ペンテナール、 4 −メチル− 4 −ペンテナール、 2 −ヘキセナール、 3 −ヘキセナール、 4 −ヘキセナール、 5 −ヘキセナール、 7 −オクテナール、 10 −ウンデセナール、 2 −エチルクロトンアルデヒド、 3 − (ジメチルアミノ) アクロレイン、 ミリストレインアルデヒド、 パルミトレインアルデヒド、 オレインアルデヒド、 エライジンアルデヒド、 バクセンアルデヒド、 ガドレインアルデヒド、 エルカアルデヒド、 ネルボンアルデヒド、 リノールアルデヒド、 シトロネラール、 シンナムアルデヒド、 及びバニリン等の炭素数 3 ~ 30 のアルケナール、 好ましくは炭素数 3 ~ 25 のアルケナール； 2, 4 −ペンタジエナール、 2, 4 −ヘキサジエナール、 2, 6 −ノナジエナール、 及びシトラール等の炭素数 5 ~ 30 のアルカジエナール、 好ましくは炭素数 5 ~ 25 のアルカジエナール； リノレンアルデヒド、 エレオステアリンアルデヒド等の炭素数 7 ~ 30 のアルカトリエナール、 好ましくは炭素数 7 ~ 25 のアルカトリエナール； ステアリドンアルデヒド、 アラキドンアルデヒド等の炭素数 9 ~ 30 のアルカテトラエナール、 好ましくは炭素数 9 ~ 25 のアルカテトラエナール； エイコサペンタエンアルデヒド等の炭素数 11 ~ 30 のアルカペンタエナール、 好ましくは炭素数 11 ~ 25 のアルカペンタエナール； 等の不飽和アルデヒド等が挙げられる。 なお、 前記アルデヒドにおいてシス−トランス異性体が存在するものは、 シス体及びトランス体の両方を含む。 これらのアルデヒドは、 1 種を単独で用いてもよく、 2 種以上を併用してもよい。

[0052] 前記多重結合を有するアルデヒドのアセタール化体のうち、 反応性炭素−炭素二重結合を有するアルデヒドのアセタール化体としては、 前記アルデヒドのアセタール化体、 具体的には 2 −メチル− 3 −ブテナールのアセタール化体である 3 − (1, 3 −ジオキサラン− 2 −イル) − 3 −メチル− 1 −プロペン、 3 −メチル− 3 −ブテナールのアセタール化体である 3 − (1, 3 −ジオキサラン− 2 −イル) − 2 −メチル− 1 −プロペン等が挙げられる。

[0053] 前記多重結合を有するアルデヒド及び該アルデヒドのアセタール化体のうち、反応性炭素-炭素三重結合を有するアルデヒド及びそのアセタール化体としては、プロピオールアルデヒド、2-ブチン-1-アール、及び2-ペンチン-1-アール等の炭素-炭素三重結合を有するアルデヒド、及び該アルデヒドのアセタール化体等が挙げられる。

[0054] 前記多重結合を有するアルデヒド及び該アルデヒドのアセタール化体の中でも、反応性炭素-炭素二重結合を有するアルデヒドが好ましく、例えば、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド、3-ブテナール、2-メチル-2-ブテナール、2-メチル-3-ブテナール、2,2-ジメチル-3-ブテナール、3-メチル-2-ブテナール、3-メチル-3-ブテナール、2-ペンテナール、2-メチル-2-ペンテナール、3-ペンテナール、3-メチル-4-ペンテナール、4-ペンテナール、4-メチル-4-ペンテナール、2-ヘキセナール、3-ヘキセナール、4-ヘキセナール、5-ヘキセナール、7-オクテナール、2-エチルクロトンアルデヒド、3-(ジメチルアミノ)アクロレイン、及び2,4-ペンタジエナールから選ばれる1種以上が好ましい。中でも、共重合時の反応性が良好であることから、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド、及び3-ブテナールから選ばれる1種以上がより好ましい。

[0055] 前記多重結合を有するモノカルボン酸、該モノカルボン酸の塩、該モノカルボン酸のエステル化体、及び該モノカルボン酸の酸無水物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のナトリウム塩、(メタ)アクリル酸のカリウム塩、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシルブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシルブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシルブチル、(メタ)アクリル酸ビニル、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸メ

チル、2-トリフルオロメチルアクリル酸エチル、2-トリフルオロメチルアクリル酸プロピル、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-ブチル、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-ヒドロキシエチル、2-トリフルオロメチルアクリル酸ビニル、けい皮酸メチル、けい皮酸ビニル、クロトン酸メチル、クロトン酸ビニル、3-メチル-3-ブテン酸メチル、3-メチル-3-ブテン酸ビニル、4-ペンテン酸メチル、4-ペンテン酸ビニル、2-メチル-4-ペンテン酸メチル、2-メチル-4-ペンテン酸ビニル、5-ヘキセン酸メチル、5-ヘキセン酸ビニル、3,3-ジメチル-4-ペンテン酸メチル、3,3-ジメチル-4-ペンテン酸ビニル、7-オクテン酸メチル、7-オクテン酸ビニル、trans-3-ペンテン酸メチル、trans-3-ペンテン酸ビニル、trans-4-デセン酸メチル、trans-4-デセン酸ビニル、3-メチル-3-ブテン酸エチル、4-ペンテン酸エチル、2-メチル-4-ペンテン酸エチル、5-ヘキセン酸エチル、3,3-ジメチル-4-ペンテン酸エチル、7-オクテン酸エチル、trans-3-ペンテン酸エチル、trans-4-デセン酸エチル、10-ウンデセン酸メチル、10-ウンデセン酸ビニル、(メタ)アクリル酸無水物、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、けい皮酸無水物、クロトン酸無水物、3-メチル-3-ブテン酸無水物、4-ペンテン酸無水物、2-メチル-4-ペンテン酸無水物、5-ヘキセン酸無水物、3,3-ジメチル-4-ペンテン酸無水物、7-オクテン酸無水物、trans-3-ペンテン酸無水物、trans-4-デセン酸無水物、及び10-ウンデセン酸無水物等の反応性炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸、該カルボン酸の塩、該カルボン酸のエステル化体、及び該カルボン酸の酸無水物；プロピオール酸、プロピオール酸メチル、プロピオール酸エチル、プロピオール酸ビニル、テトロール酸、テトロール酸メチル、テトロール酸エチル、及びテトロール酸ビニル等の反応性炭素-炭素三重結合を有するカルボン酸及び該カルボン酸のエステル化体が挙げられる。

なお、本明細書において、前記「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸

」と「メタクリル酸」との総称を意味する。

[0056] 前記多重結合を有するジカルボン酸、該ジカルボン酸の塩、該ジカルボン酸のエステル化体、及び該ジカルボン酸の酸無水物としては、例えば、マレイン酸、マレイン酸ナトリウム塩、マレイン酸カリウム塩、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、無水マレイン酸、イタコン酸、イタコン酸メチル、イタコン酸ジメチル、無水イタコン酸、ハイミック酸、ハイミック酸メチル、ハイミック酸ジメチル、及び無水ハイミック酸等の反応性炭素-炭素二重結合を有するジカルボン酸、該ジカルボン酸の塩、該ジカルボン酸のエステル化体、及び該ジカルボン酸の酸無水物が挙げられる。

[0057] 前記多重結合を有するモノカルボン酸、該モノカルボン酸の塩、該モノカルボン酸のエステル化体、該モノカルボン酸無水物、前記多重結合を有するジカルボン酸、該ジカルボン酸の塩、該ジカルボン酸のエステル化体、及び該ジカルボン酸の酸無水物としては、反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物が好ましく、中でも、共重合時の反応性が良好であることから、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸無水物、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、けい皮酸無水物、クロトン酸無水物、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、無水マレイン酸、イタコン酸メチル、イタコン酸ジメチル、及び無水イタコン酸から選ばれる1種以上がより好ましい。

[0058] 前記多重結合を有するアミン化合物のうち、反応性炭素-炭素二重結合を有するアミン化合物としては、例えば、アリルアミン、3-ブテニルアミン、4-ペンテニルアミン、5-ヘキセニルアミン、6-ヘプテニルアミン、7-オクテニルアミン、オレイルアミン、2-メチルアリルアミン、4-アミノスチレン、4-ビニルベンジルアミン、2-アリルグリシン、S-アリルシステイン、 α -アリルアラニン、2-アリルアニリン、ゲラニルアミン、ピガバトリン、4-ビニルアニリン、及び4-ビニロキシアニリン等が挙げられる。これらの中でも、共重合時の反応性が良好であることから、アリ

ルアミン、3-ブテニルアミン、及び4-ペンテニルアミンから選ばれる1種以上が好ましい。

[0059] 変性共役ジエン系ゴムの製造方法（4）

製造方法（4）は、重合活性末端を有する未変性の共役ジエン単量体の重合化合物（未変性共役ジエン系ゴム）に対して、重合停止剤を添加する前に該重合活性末端と反応し得る変性化合物を添加する方法である。重合活性末端を有する未変性共役ジエン系ゴムは、前記製造方法（1）と同様に、例えば、乳化重合法、又は溶液重合法等により共役ジエン単量体及び必要に応じて共役ジエン以外の他の単量体を重合して得ることができる。

製造方法（4）において用いることができる変性化合物としては、例えば、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 4-トリレンジイソシアネート、二酸化炭素、酸化エチレン、無水コハク酸、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、N-ビニルピロリドン、N-メチルピロリドン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、ジメチルイミダゾリジノン等の変性剤、又は特開2011-132298号公報に記載のその他の変性剤が挙げられる。

[0060] 製造方法（4）における前記変性化合物の使用量は、例えば有機アルカリ金属化合物を用いて重合する場合、該有機アルカリ金属化合物に対して、0.01~100モル等量であることが好ましい。反応温度は通常-80~+150℃であり、0~100℃であることが好ましく、10~90℃であることがより好ましい。

また、重合停止剤を添加する前に前記変性化合物を添加し未変性共役ジエン系ゴムに水素結合性官能基を導入した後、更に該官能基と反応し得る変性化合物を添加して別の水素結合性官能基を重合体中に導入してもよい。

[0061] 変性共役ジエン系ゴムは、接着を阻害しない程度であれば前記共役ジエン単量体及び水素結合性官能基を有するラジカル重合性化合物以外の他の単量

体に由来する単位を含んでいてもよい。他の単量体としては、共重合可能なエチレン性不飽和単量体や芳香族ビニル化合物が挙げられ、具体的な化合物及び含有量は前記と同様である。

[0062] 変性共役ジエン系ゴムの製造方法に特に制限はないが、生産性の観点から、製造方法（１）、（２）又は（３）により製造することが好ましく、製造方法（１）又は（３）により製造することがより好ましく、製造方法（１）により製造することが更に好ましい。

[0063] （共役ジエン系ゴムの物性）

共役ジエン系ゴムの重量平均分子量（ M_w ）は特に制限はないが、少なくとも下記範囲の低分子量共役ジエン系ゴムを含むことが好ましい。具体的には、低分子量共役ジエン系ゴムの重量平均分子量は、接着性を向上させる観点から、１，０００以上であることが好ましく、２，０００以上であることがより好ましく、３，０００以上であることが更に好ましく、４，０００以上であることがより更に好ましく、５，０００以上であることがより更に好ましく、７，０００以上であってもよく、取り扱い性の観点から、２６，０００以下であることが好ましく、２０，０００以下であることがより好ましく、１５，０００以下であることが更に好ましく、１２，０００以下であることがより更に好ましく、１０，０００以下であることがより更に好ましい。より具体的に前記重量平均分子量は、１，０００～２６，０００であることが好ましく、２，０００～２０，０００であることがより好ましく、３，０００～１５，０００であることが更に好ましく、４，０００～１２，０００であることがより更に好ましく、５，０００～１０，０００であることがより更に好ましく、７，０００～１０，０００であることがより更に好ましい。

本発明の被覆繊維における被覆物の好ましい一態様は、異なる２種以上の共役ジエン系ゴムを含むものである。ここで「共役ジエン系ゴムの種類が異なる」とは、含まれる単量体単位の種類、官能基の有無（変性の有無）、官能基の種類や数、重量平均分子量、数平均分子量等の各種物性や特徴のうち

少なくとも1つが異なっていることを意味する。

[0064] 共役ジエン系ゴムの数平均分子量 (M_n) は特に制限はないが、接着性を向上させる観点から、1,000以上であることが好ましく、2,000以上であることがより好ましく、2,500以上であることが更に好ましく、3,000以上であることがより更に好ましく、3,500以上であることがより更に好ましく、そして、取り扱い性の観点から、20,000以下であることが好ましく、18,000以下であることがより好ましく、15,000以下であることが更に好ましい。より具体的に前記数平均分子量は、1,000~20,000であることが好ましく、2,000~18,000であることがより好ましく、2,500~15,000であることが更に好ましく、3,000~15,000であることがより更に好ましく、3,500~15,000であることがより更に好ましい。

共役ジエン系ゴムの M_w 及び M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の測定から求めたポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量であり、具体的には、実施例に記載の方法で求めることができる。

共役ジエン系ゴムの重量平均分子量及び数平均分子量は、その製造方法において、溶媒の種類や量を調整することにより、所望のものとすることができる。

[0065] 共役ジエン系ゴムの分子量分布 (M_w/M_n) は、1.0~5.0であることが好ましく、1.0~3.0であることがより好ましく、1.0~2.0であることが更に好ましく、1.0~1.5であることがより更に好ましく、1.0~1.3であることが特に好ましい。 M_w/M_n が前記範囲内であると、共役ジエン系ゴムの粘度のばらつきが小さく、取り扱いが容易である。分子量分布 (M_w/M_n) は、GPCの測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) の比を意味する。

[0066] また、共役ジエン系ゴムと繊維との接着性の観点から、共役ジエン系ゴム

は液状であることが好ましい。

本明細書において「液状」とは、共役ジエン系ゴムの38℃で測定した溶融粘度が4,000 Pa・s以下であることを示す。該溶融粘度は接着性を向上させる観点から、0.1 Pa・s以上であることが好ましく、0.5 Pa・s以上であることがより好ましく、1.0 Pa・s以上であることが更に好ましく、取り扱い性の観点から、2,000 Pa・s以下であることが好ましく、1,500 Pa・s以下であることがより好ましく、1,000 Pa・s以下であることが更に好ましい。より具体的に前記38℃で測定した溶融粘度は、0.1~4,000 Pa・sであることが好ましく、0.1~2,000 Pa・sであることがより好ましく、0.5~1,500 Pa・sであることが更に好ましく、1.0~1,000 Pa・sであることがより更に好ましい。前記溶融粘度が前記範囲内であると、共役ジエン系ゴムの接着性を向上させつつ、取り扱い性を良好にすることができる。

なお、共役ジエン系ゴムの溶融粘度は、ブルックフィールド型粘度計（B型粘度計）を用いて38℃にて測定した粘度を意味し、具体的には実施例に記載の方法で求めることができる。

[0067] 共役ジエン系ゴムのガラス転移温度（ T_g ）は、共役ジエン単位のビニル含量、共役ジエンの種類、共役ジエン以外の他の単量体に由来する単位の含有量等によって変化し得るが、 $-100\sim+10^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $-100\sim0^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $-100\sim-5^\circ\text{C}$ であることが更に好ましい。 T_g が前記範囲であると、高粘度化が抑制でき取り扱いが容易になる。 T_g は、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0068] 共役ジエン系ゴムのビニル含量は80モル%以下であることが好ましく、50モル%以下であることがより好ましく、30モル%以下であることが更に好ましい。ビニル含量の下限値は0モル%であってもよく、ビニル含量は0モル%であってもよい。ビニル含量が前記範囲内であると接着性が向上する。

本明細書において「ビニル含量」とは、共役ジエン系ゴムに含まれる、共

役ジエン単位の合計100モル%中、1, 2-結合又は3, 4-結合で結合をしている共役ジエン単位(1, 4-結合以外で結合をしている共役ジエン単位)の合計モル%を意味する。ビニル含量は、¹H-NMRを用いて1, 2-結合又は3, 4-結合で結合をしている共役ジエン単位由来のシグナルと1, 4-結合で結合をしている共役ジエン単位由来のシグナルの積分値比から算出することができる。

[0069] 共役ジエン系ゴムの含有量は、ゴムとの接着性を向上させる観点から、後述する水系接着剤中0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが更に好ましく、そして、25質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましく、5質量%以下であることがより更に好ましい。より具体的に共役ジエン系ゴムの含有量は、後述する水系接着剤中、0.1~25質量%であることが好ましく、0.5~15質量%であることがより好ましく、1~10質量%であることが更に好ましく、1~5質量%であることがより更に好ましい。水系接着剤中の共役ジエン系ゴムの含有量が前記範囲内であると、十分な接着力を得つつ、水系接着剤の粘度が極端に高くなることを防ぐことができる。

[0070] [架橋剤]

本発明においては接着性組成物が架橋剤を含むことが好ましい。架橋剤を用いることにより、低分子量の共役ジエン系ゴムを用いた場合であっても低分子量の共役ジエン系ゴム同士を共有結合を介して結合させることができ、また共役ジエン系ゴムと繊維とを共有結合を介して結合させることができる。また、架橋剤を用いることにより加硫時に高温となった場合においても前述の共役ジエン系ゴムが、接着対象(被着体)であるゴムに吸収されにくくなるため十分な接着力を発現することができる。特に本発明においては架橋剤を用いることにより高極性ゴムからなる被着体に対して優れた接着性を示すようになる。また本発明においては架橋剤を用いることにより、被覆繊維の収束性を向上させることができると共に、摩擦後の強度も向上させること

ができる。

[0071] 本発明に用いる架橋剤に特に制限はないが、共役ジエン系ゴム及び繊維の両方と共有結合を形成することが可能な化合物であれば特に制限はなく、例えば、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、カルボジイミド基含有樹脂、アミノ樹脂、及びポリエステル樹脂等が挙げられ、これらの中でも、エポキシ樹脂、及びイソシアネート樹脂からなる群から選ばれる1種以上が好ましく、エポキシ樹脂、及びイソシアネート樹脂を併用することがより好ましい。

[0072] 架橋剤の含有量は、共役ジエン系ゴムの、被着体であるゴムへの吸収を抑制し、接着力を向上させる観点から、後述する水系接着剤中0.01質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、0.8質量%以上であることが更に好ましく、そして、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましい。より具体的に架橋剤の含有量は、後述する水系接着剤中0.01～15質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましく、0.8～5質量%であることが更に好ましい。水系接着剤中の架橋剤の含有量が前記下限値以上であると、架橋剤と共役ジエン系ゴムとが反応して、共役ジエン系ゴムのエラストマーへの吸収を抑制することができる。また被覆繊維の収束性を向上させることができると共に、摩擦後の強度も向上させることができる。一方、水系接着剤中の架橋剤の含有量が前記上限値以下であると接着性組成物の接着力が過剰に高くなることを抑制することができる。

[0073] また後述する水系接着剤中、共役ジエン系ゴム100質量部に対する架橋剤の含有量は、ゴムとの接着性を向上させる観点から、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、45質量部以上であることが更に好ましく、そして、100質量部以下であることが好ましく、90質量部以下であることがより好ましく、80質量部以下であることが更に好ましい。より具体的に後述する水系接着剤中、共役ジエン系ゴ

ム100質量部に対する架橋剤の含有量は、10～100質量部であることが好ましく、30～90質量部であることがより好ましく、45～80質量部であることが更に好ましい。

[0074] [オイル]

本発明においては前記接着性組成物が、20℃における蒸気圧が10Pa以下であるオイルを更に含むことが好ましい。前記接着性組成物が前記オイルを含むと接着性組成物を繊維の表面に塗布した後もオイルが長期間揮発しないので、接着性組成物の塗り斑が生じにくいという理由により、接着性組成物の接着性を向上させることができ、更に製造時の製造設備の汚染を抑制することができる。また共役ジエン系ゴムと20℃における蒸気圧が10Pa以下のオイルとを併用すると、被覆繊維の収束性も向上する。これらの観点から、20℃におけるオイルの蒸気圧は、5Pa以下であることが好ましく、1Pa以下であることがより好ましく、0.1Pa以下であることが更に好ましく、0.01Pa以下であることがより更に好ましい。本発明においては、20℃における蒸気圧が10Pa以下である、いわゆる不揮発性のオイルを用いることが好ましい。

なお、本発明において20℃におけるオイルの蒸気圧は、気体流通法により測定した測定値にアントワン (Antoine) 式を適用して得られた最適曲線によって算出した値をいう。

[0075] 本発明において用いることができる20℃における蒸気圧が10Pa以下のオイルとしては、共役ジエン系ゴムと相溶するものであれば特に限定はされないが、例えば、天然油、及び合成油が挙げられる。天然油としては例えば鉱物油、及び植物油が挙げられる。

鉱物油としては、溶剤精製、水添精製等の通常の精製法により得られた、パラフィン系鉱物油、芳香族系鉱物油及びナフテン系鉱物油、更にフィッシュヤートロプシュプロセス等により製造されたワックス（ガストゥリキッドワックス）、ワックスを異性化することによって製造された鉱物油等が挙げられる。

[0076] パラフィン系鉱物油の市販品としては、出光興産株式会社製の「ダイアナプロセスオイル」シリーズ、JXエネルギー株式会社製の「スーパーオイル」シリーズ等が挙げられる。

植物油としては例えば、亜麻仁油、ツバキ油、マカダミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、アボカド油、サザンカ油、ヒマシ油、紅花油、ホホバ油、ヒマワリ油、アーモンド油、菜種油、ゴマ油、大豆油、ピーナッツ油、綿実油、ココヤシ油、パーム核油、米ぬか油等が挙げられる。

[0077] 合成油としては、炭化水素系合成油、エステル系合成油、エーテル系合成油等が挙げられる。炭化水素系合成油としては、ポリブテン、ポリイソブチレン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、及びエチレン-プロピレン共重合体等の α -オレフィンオリゴマー又はその水素化物、アルキルベンゼン、及びアルキルナフタレン等が挙げられる。エステル系合成油としては、トリグリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステル、モノグリセリン脂肪酸エステル、モノアルコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル等が挙げられる。エーテル系合成油としては、ポリオキシアルキレングリコール、及びポリフェニルエーテル等が挙げられる。合成油の市販品としては、出光興産株式会社製の「リニアレン」シリーズ、ANDEROL製、「FGC32」、「FGC46」、「FGC68」等が挙げられる。

これらの中でも、接着性組成物の塗り斑を生じ難くし、接着性を向上させる観点から、トリグリセリン脂肪酸エステル、フタル酸エステル、アジピン酸エステルが好ましく、2-エチルヘキサン酸トリグリセライド、アジピン酸エステルがより好ましい。

[0078] オイルは、前記天然油及び合成油から選ばれる1種を用いたものでも、天然油の2種以上、合成油の2種以上、又は天然油及び合成油のそれぞれの1種以上を混合したものでもよい。

本発明においては、接着性組成物の粘度を適切な範囲とし、作業性を向上

させる観点から、鉱物油が好ましく、パラフィン系鉱物油、及びナフテン系鉱物油から選ばれる1種以上がより好ましい。

[0079] 本発明において用いるオイルの引火点は、安全性の観点から70℃以上であることが好ましい。この観点から、オイルの引火点は、100℃以上であることがより好ましく、130℃以上であることが更に好ましく、140℃以上であることがより更に好ましい。オイルの引火点の上限値に特に制限はないが、320℃以下であることが好ましい。

[0080] オイルの含有量は、後述する水系接着剤中0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが更に好ましく、2質量%以上であることがより更に好ましく、そして、25質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。より具体的にオイルの含有量は、後述する水系接着剤中0.1～25質量%であることが好ましく、0.5～15質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることが更に好ましく、2～10質量%であることがより更に好ましい。

[0081] また後述する水系接着剤中、共役ジエン系ゴム100質量部に対するオイルの含有量は、ゴムとの接着性を向上させる観点、被覆繊維の収束性を向上させる観点から、50質量部以上であることが好ましく、60質量部以上であることがより好ましく、70質量部以上であることが更に好ましく、そして、300質量部以下であることが好ましく、280質量部以下であることがより好ましく、250質量部以下であることが更に好ましい。より具体的に後述する水系接着剤中、共役ジエン系ゴム100質量部に対するオイルの含有量は、50～300質量部であることが好ましく、60～280質量部であることがより好ましく、70～250質量部であることが更に好ましい。

[0082] [界面活性剤]

本発明においては、共役ジエン系ゴムを含む接着性組成物を長期に保存できるようにする観点から、界面活性剤を使用して共役ジエン系ゴムを含むエ

マルションを調製してもよい。本発明に用いる界面活性剤は特に限定されず、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、及び両性界面活性剤が挙げられる。中でも、接着性組成物とゴムとの相溶性の観点から、ノニオン界面活性剤が好ましい。

[0083] ノニオン界面活性剤としては、例えば、高級アルコールアルキレンオキサイド付加物、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物、スチレン化フェノールアルキレンオキサイド付加物、脂肪酸アルキレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪族エステルアルキレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンアルキレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドアルキレンオキサイド付加物等のポリオキシアルキレン型非イオン界面活性剤や、アルキルグリコキシド、シヨ糖脂肪酸エステル等の多価アルコール型非イオン界面活性剤を挙げることができる。これらのノニオン界面活性剤は、単独で用いてもよく、また、必要に応じて、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

ノニオン界面活性剤の市販品としては、株式会社A D E K A製の「アデカトールTN100」、「アデカトールPC-6」、「アデカトールPC-8」、「アデカトールPC-10」、「アデカトールSO-80」等が挙げられる。

[0084] カチオン界面活性剤としては、例えば、アルキルアンモニウム酢酸塩類、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩類、アルキルトリメチルアンモニウム塩類、ジアルキルジメチルアンモニウム塩類、アルキルピリジニウム塩類、オキシアルキレンアルキルアミン類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類等が挙げられる。これらのカチオン界面活性剤は、単独で用いてもよく、また、必要に応じて、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0085] アニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹼等のカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルポリアルキレングリコールエーテル硫酸エステル塩、スチレン化フェノールアルキレンオキサイド付加物の硫酸エステル塩、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物の硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化脂肪酸、硫酸化オレフ

イン等の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸等のホルマリン縮合物、 α -オレフィンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、スルホ琥珀酸ジエステル塩等のスルホン酸塩、高級アルコールリン酸エステル塩等を挙げることができる。これらのアニオン界面活性剤は、単独で用いてもよく、また、必要に応じて、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、必要に応じて、ノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤を組み合わせてもよい。

[0086] 両性イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルカルボキシベタイン類等が挙げられる。

[0087] ノニオン界面活性剤のHLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) 値は、6~17であることが好ましい。HLB値が前記範囲内であると、共役ジエン系ゴム、オイルとの相溶性がよく、ゴムとの接着性が良好な被覆繊維を得ることができる。また、接着性組成物は使用環境の安全性と操作性の観点から、エマルションとして繊維に付着させることが好ましい。水中での保管安定性の観点から、HLB値の下限は8以上であることがより好ましく、10以上であることが更に好ましい。共役ジエン系ゴムとオイルとの相溶性、及びゴムとの接着性の観点から、HLB値の上限は16以下であることがより好ましく、14以下であることが更に好ましい。

なお、HLB値は、親水性-親油性のバランスを示す指標であり、0から20までの値で表現され、例えば、グリフィン法に基づき下記式(1)により算出することができる。

$$\text{HLB 値} = 20 \times \text{親水部の式量の総和} / \text{分子量} \quad (1)$$

ノニオン界面活性剤の同定はマススペクトルを用いて分子量及び構成単位を検出測定し、 ^1H 及び ^{13}C -NMRを用いて構造を検出測定し、これらに基づき構造を同定することができるため、同定した情報を元に式(1)を用いてHLB値を求めることが可能である。なお、接着性組成物中からノニオン界面活性剤を分離する方法としては例えば、逆相液体クロマトグラフィーによ

り分画し、分取する方法が挙げられる。

[0088] エマルション中の界面活性剤の含有量は、エマルションの安定性を向上させる観点から、共役ジエン系ゴム100質量部に対して、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが更に好ましく、そして、30質量部以下であることが好ましく、25質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることが更に好ましい。

[0089] エマルションの製造方法に特に制限はなく、機械的方法又は化学的方法によりエマルションを調製し、希釈等により所定の濃度で使用することが好ましい。

機械的方法としてはホモジナイザー、ホモキサー、ディスパーサーミキサー、コロイドミル、パイプラインミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波乳化機等を用いる方法が挙げられ、これらを単独又は組み合わせて使用できる。

化学的方法としては、反転乳化法、D相乳化法、HLB温度乳化法、ゲル乳化法及び液晶乳化法等種々の方法が挙げられ、簡便に粒子径の細かいエマルションが得られる観点から反転乳化法が好ましい。また粒子径の細かいエマルションを得るためには、共役ジエン系ゴムの粘度を下げる目的で適当な温度（例えば30～80℃）で加熱しながら作業を実施することが好ましい場合もある。

[0090] 本発明においては、エマルションの安定性を高める目的で、必要に応じて水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アミン類のようなアルカリ性物質を添加し、pHを調整して使用することもできる。

[0091] アルカリ性物質を用いる場合、エマルション中の共役ジエン系ゴム100質量部に対するアルカリ性物質の量は、エマルションの安定性を向上させる観点から、0.01質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、1質量部以上であることが更に好ましく、そして、20質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより

好ましく、10質量部以下であることが更に好ましい。

[0092] [接着性組成物の50℃における粘度]

前記接着性組成物は50℃で測定した粘度が、500Pa・s以下であることが好ましい。前記粘度が前記範囲内であると、繊維に対して接着性組成物を効率的に付着させることができると共に、製造設備に接着性組成物が付着しにくくなるため、製造設備の汚染を抑制することができる。この観点から、接着性組成物は50℃で測定した粘度が、250Pa・s以下であることが好ましく、100Pa・s以下であることがより好ましく、80Pa・s以下であることが更に好ましい。なお、前記粘度は低ければ低いほど、取扱い性や工程汚染度合いは良好になるが、繊維の収束性の観点から、好ましくは0.01Pa・s以上、より好ましくは0.03Pa・s以上、更に好ましくは0.05Pa・s以上であってもよい。より具体的に接着性組成物は50℃で測定した粘度が、0.01~250Pa・sであることが好ましく、0.03~100Pa・sであることがより好ましく、0.05~80Pa・sであることが更に好ましい。なお、接着性組成物の50℃における粘度は、ブルックフィールド型粘度計（B型粘度計）を用いて50℃にて測定した粘度を意味する。測定を行う際のローター及び回転数は、フルスケールに近くなるように適宜設定する。

[0093] 更に本発明における接着性組成物は、ゴムとの接着性を阻害しない範囲内で、共役ジエン系ゴム、オイル、架橋剤、界面活性剤、及びアルカリ性物質以外の他の成分を含んでもよい。

前記他の成分としては、水、他のポリマー、酸、酸化防止剤、硬化剤、分散剤、顔料、染料、接着助剤、カーボンブラック等が挙げられる。

前記接着性組成物が他の成分を含有する場合、その含有量は、共役ジエン系ゴム100質量部に対して、10,000質量部以下であることが好ましく、1,000質量部以下であることがより好ましく、100質量部以下であることが更に好ましく、50質量部以下であることがより更に好ましく、25質量部以下であることがより更に好ましく、10質量部以下であること

がより更に好ましい。

[0094] [接着性組成物及び水系接着剤の製造方法]

本発明における被覆物は、例えば、前記共役ジエン系ゴムを含むエマルション、架橋剤、水、必要に応じてその他の成分、を含む水系接着剤の状態では繊維に付着させられたものが、乾燥、熱処理により、繊維表面上で、接着性組成物及び／又は接着性組成物の反応物を含む被覆物として形成されてなる。

前記水系接着剤の製造方法に特に制限はなく、各成分を混合することにより製造することができる。具体的には、前記共役ジエン系ゴムを含むエマルション、架橋剤、水、必要に応じてその他の成分、を公知の方法等で混合することにより得ることができる。

[0095] 前記水系接着剤は一液系であっても二液系であってもよいが、一液系であることが好ましい。一液系であると生産設備の省スペース化を実現できるだけでなく、更に処理工程の短縮による環境負荷を低減することが可能になる。

[0096] なお、本発明において用いる接着性組成物は、人体に有害なホルムアルデヒド及びホルムアルデヒドを原料とした樹脂を含まなくてもゴムとの接着性に優れる被覆繊維を得ることができる。本発明において、前記接着性組成物が仮にホルムアルデヒドを原料とした樹脂を含む場合、当該樹脂としては、例えば、レゾルシン／ホルムアルデヒド樹脂、フェノール／ホルムアルデヒド樹脂、メラミン／ホルムアルデヒド樹脂及びこれらの誘導体が挙げられる。前記接着性組成物において、前記ホルムアルデヒド成分（ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒドを原料とした樹脂）を含む場合、その含有量は前記共役ジエン系ゴム100質量部に対して10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましく、3質量部以下が更に好ましく、1質量部以下が特により更に好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。ホルムアルデヒド成分の含有量は、被覆繊維から接着性組成物をトルエン等の溶媒で抽出した後、HPLC等を用いることで測定できる。

[0097] <繊維>

本発明の被覆繊維に用いる繊維に特に制限はないが、前記接着性組成物との親和性の観点から、親水性繊維が好ましい。なお、本発明において「繊維」とは、短繊維や長繊維だけでなく、不織布、織物、編物、フェルト及びスポンジ等の形態を含むものとする。

[0098] 親水性の合成繊維としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基、及びアミノ基のような親水性官能基、及び／又は、アミド結合のような親水性結合を有する熱可塑性樹脂で構成される合成繊維を挙げることができる。

このような熱可塑性樹脂の具体例は、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド系樹脂〔ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド9C（ノナンジアミンとシクロヘキサジカルボン酸からなるポリアミド）等の脂肪族ポリアミド；ポリアミド9T（ノナンジアミンとテレフタル酸からなるポリアミド）等の芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとから合成される半芳香族ポリアミド；ポリパラフェニレンテレフタルアミド等の芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとから合成される全芳香族ポリアミド等〕、ポリアクリルアミド系樹脂等が挙げられる。

これらの中でも、ポリビニルアルコール系樹脂、及びポリアミド系樹脂が好ましい。親水性の合成繊維は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの親水性の合成繊維は、親水性をより高めるべく、後述する親水化処理を更に施してもよい。

[0099] 親水性の天然繊維としては、クラフトパルプ等の木材パルプや木綿パルプ、ワラパルプ等の非木材パルプ等の天然セルロース繊維が挙げられる。

親水性の再生繊維としては、レーヨン、リヨセル、キュプラ、及びポリノジック等の再生セルロース系繊維が挙げられる。

これらの天然繊維及び再生繊維は、それぞれ1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの親水性の天然繊維及び再生繊維

は、親水性をより高めるべく、後述する親水化処理を更に施してもよい。

[0100] 親水性繊維は、少なくとも表面が親水性を有していればよく、例えば、疎水性繊維の表面を親水化処理した繊維や、疎水性樹脂を芯部とし、鞘部を親水性樹脂とした芯鞘型複合繊維等であってもよい。鞘部を構成する親水性樹脂の例については、親水性の合成繊維についての記述が引用される。疎水性樹脂からなる疎水性繊維としては、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィン系繊維、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系繊維、及び全芳香族ポリエステル系繊維等が挙げられ、これらの中でもポリエステル系繊維が好ましい。

[0101] 親水化処理は、化学的又は物理的に繊維表面に親水性官能基を付与する処理であれば特に限定はされないが、例えば、前記疎水性樹脂からなる疎水性繊維をイソシアネート基、エポキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エーテル基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基及びウレタン基等の親水性官能基を含む化合物又はその誘導体により修飾する方法や、電子線照射により表面を改質する方法等で行うことができる。

[0102] 本発明に用いられる親水性繊維としては、被覆繊維として用いられる観点から、合成繊維及び再生繊維が好ましく、中でもポリアミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエステル系繊維、及び再生セルロース系繊維からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

本発明においては、親水性繊維を用いることにより、接着性組成物に含まれる共役ジエン系ゴムが変性共役ジエン系ゴムである場合は特に、親水性繊維と強い親和効果を発現し、接着性組成物と該親水性繊維が強固に結びつくことから、ゴムに対する接着力をより優れたものとすることができる。

[0103] なお、ポリビニルアルコール系繊維としては、本発明の被覆繊維を自動車用ホース、特に自動車用ブレーキオイルホースに好適に用いる観点から、株式会社クラレから商品名「ビニロン」として市販されており、単糸繊維度が0.1～30 d t e x 程度のものを好適に用いることができる。

なお、本発明において、繊維は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併

用してもよい。

[0104] 本発明の被覆繊維に用いる繊維はモノフィラメントであってもマルチフィラメントであってもよいが、マルチフィラメントが好ましい。

モノフィラメントの場合、単糸繊度は、30～20,000 dtexであることが好ましく、100～10,000 dtexであることがより好ましく、300～5,000 dtexであることが更に好ましい。マルチフィラメントの場合、単糸繊度は、0.1～30.0 dtexであることが好ましく、0.5～15.0 dtexであることがより好ましく、1.0～10.0 dtexであることが更に好ましく、総繊度は、50～10,000 dtexであることが好ましく、100～6,000 dtexであることがより好ましく、250～4,500 dtexであることが更に好ましい。

[0105] [被覆繊維の製造方法]

本発明の被覆繊維の製造方法に特に制限はないが、本発明の被覆繊維は、前記共役ジエン系ゴムを含む水系接着剤を前記繊維に付着させた後、加熱することにより得られたものであることが好ましく、より具体的には前記共役ジエン系ゴム、前記オイル、及び前記界面活性剤を混合したエマルションと架橋剤と水と必要に応じてその他の成分とを混合した水系接着剤を繊維に付着させる工程、及び前記水系接着剤を繊維に付着させた後、乾燥、加熱する工程を含む方法により得られたものであることがより好ましい。

水系接着剤を繊維に付着させた後、加熱する方法により被覆繊維を製造すると、前記水系接着剤が繊維表面で乾燥してできた接着性組成物が更に熱によって反応して反応物が生成し、それらを含む被覆物が繊維を覆うことになるため好ましい。前記反応物は、共役ジエン系ゴム同士が架橋剤を介して結合したもの、及び／又は前記共役ジエン系ゴムと前記繊維とが架橋剤を介して結合したもの、より詳細には、前記反応物は、共役ジエン系ゴム同士が架橋剤を介して結合したもの、及び／又は前記共役ジエン系ゴムと架橋剤が結合したものであることが好ましく、これらの反応物が繊維と結合することによって、接着組成物がより強固に繊維表面に固定化され、ゴムとの接着性が

向上する。すなわち、前記反応物が前記共役ジエン系ゴム同士が架橋剤を介して結合したものを含むと、前記反応物中に適度な分子量の架橋体が含まれるようになり、接着性を維持しつつ工程汚染性が向上する。また、前記反応物中に前記共役ジエン系ゴムと前記繊維とが架橋剤を介して結合したものを含むと（より詳細には、前記反応物中に前記共役ジエン系ゴムと架橋剤が結合したものを含み、接着組成物がより強固に繊維表面に固定化されると）、特にゴムとの接着性が向上する。

本発明の被覆繊維のより具体的な製造方法としては、ゴムとの接着性を向上させる観点から、繊維の表面に前記接着性組成物及び前記接着性組成物の反応物からなる群から選ばれる1種以上を含む被覆物を形成する方法（1）が好ましい。

[0106] [方法（1）]

方法（1）としてはゴムとの接着性を向上させる観点から、下記工程1-1を含む方法が好ましいが、水系に限らず、その他の溶剤系（有機溶媒系）接着剤を用いることもできる。

工程1-1：水系接着剤を繊維の表面に付着させる工程

[0107] 工程1-1において、水系接着剤を繊維に付着させる方法に特に制限はなく、例えば、水系接着剤をそのまま付着させる方法、水系接着剤に必要な応じて溶媒を加えて付着させる方法等が挙げられる。

水系接着剤を付着させる方法として、浸漬、ロールコーター、オイリングローラー、オイリングガイド、ノズル（スプレー）塗布、及び刷毛塗り等から選ばれる1種以上により行うことが好ましい。

[0108] 本発明においては、水系接着剤を繊維に付着させた後、20℃程度の室温で3日～10日程度なじませることにより本発明の被覆繊維を得ることができ、場合によっては下記工程1-2を実施してもよい。

工程1-2：工程1-1で得られた水系接着剤が付着した繊維を熱処理する工程

工程1-2における熱処理は、好ましくは100～200℃の処理温度で

0. 1秒～2分の処理時間で行うことが好ましい。前記接着性組成物に含まれる共役ジエン系ゴムは反応性多重結合を有しているため、酸素存在下での熱処理は200℃以下であることが好ましく、175℃以下であることがより好ましい。熱処理の温度が前記範囲内であると、共役ジエン系ゴムが過度に反応せずに前記条件(1)及び条件(2)を満たす被覆繊維を得ることができ、その結果、ゴムとの接着性に優れる被覆繊維を得ることができる。

また、同様の観点から、熱処理時間は、90秒以下であることが好ましく、60秒以下であることがより好ましく、45秒以下であることが更に好ましく、0.1秒以上であってもよく、0.2秒以上であってもよく、0.5秒以上であってもよい。

[0109] 本発明の被覆繊維において、前記被覆物の付着量は、被覆繊維とゴムとの接着性を向上させる観点から、原料として用いた繊維100質量部に対して、0.01～10.0質量部であることが好ましく、0.1～5.0質量部であることがより好ましく、1.0～3.0質量部であることが更に好ましい。

[0110] 本発明の被覆繊維は、前記繊維、及び、前記接着性組成物及び／又はその反応物を含む被覆物からなる。本発明の被覆繊維における被覆物は、前記接着性組成物及び／又はその反応物に加えて他の成分を含有してもよい。他の成分としては、架橋剤、酸、塩基、無機塩、有機塩、顔料、染料、酸化防止剤、重合開始剤、可塑剤等が挙げられる。

前記被覆繊維中の、前記繊維、及び、前記接着性組成物及び／又はその反応物の合計含有量は、ゴムとの接着性の向上及び補強強度の観点から、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましい。

[0111] 本発明の被覆繊維における被覆物の含有量は、繊維100質量部に対して0.1～20.0質量部であることが好ましく、0.3～15.0質量部であることがより好ましく、0.5～10.0質量部であることがさらに好ましい。被覆繊維における被覆物の含有量は、実施例に記載の方法で求めるこ

とができる。また、前記被覆物中の前記接着性組成物及び／又はその反応物の合計含有量は、本発明の効果をより奏しやすい観点から、1～100質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましく、20～60質量%であることがさらに好ましい。前記被覆物中の共役ジエン系ゴムの含有量は、同様の観点で、1～90質量%であることが好ましく、5～75質量%であることがより好ましく、10～50質量%であることがさらに好ましい。被覆物中の共役ジエン系ゴムの含有量は、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0112] <被覆繊維の物性>

前記被覆繊維は、原料繊維の単糸繊度が0.1～30 dtexであることが好ましく、更にマルチフィラメントであることが好ましい。原料繊維の単糸繊度は0.1 dtex未満であってもよいが工業的に製造することが難しいことから0.1 dtex以上であることが好ましい。また、原料繊維の単糸繊度が30 dtex以下であると、被覆繊維とした場合における繊維の表面積が大きくなるため、ゴムとの接着性が向上する。当該観点から、本発明の被覆繊維は、マルチフィラメントであることが好ましく、単糸繊度が0.3 dtex以上であることが好ましく、0.5 dtex以上であることがより好ましく、1 dtex以上であることが更に好ましく、そして、20 dtex以下であることが好ましく、15 dtex以下であることがより好ましく、10 dtex以下であることが更に好ましい。より具体的に本発明の被覆繊維は、原料繊維の単糸繊度が0.3～20 dtexであることが好ましく、0.5～15 dtexであることがより好ましく、1～10 dtexであることが更に好ましい。

[0113] 本発明の被覆繊維のゴム接着力は、15.0 N / 25.4 mm以上であることが好ましく、20.0 N / 25.4 mm以上であることがより好ましく、25.0 N / 25.4 mm以上であることが更に好ましく、30.0 N / 25.4 mm以上であることがより更に好ましく、通常、200 N / 25.4 mm以下である。より具体的に本発明の被覆繊維のゴム接着力は、15.

0~200N/25.4mmであることが好ましく、20.0~200N/25.4mmであることがより好ましく、25.0~200N/25.4mmであることが更に好ましく、30.0~200N/25.4mmであることがより更に好ましい。被覆繊維のゴム接着力が前記下限値以上であると、補強強度に優れた織物、編み物及び成形体を得ることができる。なお、被覆繊維のゴム接着力は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0114] 本発明の被覆繊維は、任意の形状で 사용할 ことができるが、該被覆繊維を少なくとも一部に含む、繊維コード、織物、編物等の形態で 使用することが好ましく、該被覆繊維を少なくとも一部に含む、織物又は編物として 使用することがより好ましい。例えば、後述するとおりゴムに接着する編物として 使用することができる。また、樹脂やセメント等に埋め込む被覆繊維として 使用することもできる。

[0115] [成形体]

本発明の成形体は、前記被覆繊維を用いたものであれば特に限定されない。中でも、前記被覆繊維がゴムとの優れた接着性を有することから、特に前記被覆繊維とゴム成分とを用いた成形体（以下、「ゴム成形体」ともいう。）が好ましい。前記ゴム成形体に用いられる被覆繊維は、ゴムの形態保持という観点からは、該被覆繊維を少なくとも一部に含む織物又は編物として用いられることが好ましく、該被覆繊維を少なくとも一部に含む織物又は編物からなる補強層とゴム層とを積層した積層体として用いられることがより好ましい。

[0116] 前記ゴム成形体は、例えば自動車用タイヤ等のタイヤ、コンベアベルト、タイミングベルト等のベルト、ホース、及び防振ゴム等のゴム製品の部材として使用することができ、中でも、タイヤ、ベルト、又はホースとして用いることがより好ましい。

前記自動車用タイヤとしては、例えばベルト、カーカス プライ、ブレーカー、ビードテープ等の被覆繊維とゴム成分との複合材からなる各種部材に使用できる。

前記ホースとしては、種々の用途における各種流体の輸送を目的に使用することができ、例えば、自動車用の流体輸送用ホースに好適であり、特に、自動車用の液体燃料用ホース、自動車用のブレーキオイルホース、及び冷媒用ホースに用いることが好ましく、自動車用のブレーキオイルホースに用いることがより好ましい。

[0117] 前記ゴム成形体は、前記被覆繊維と、ゴム成分に通常ゴム業界で用いられる配合剤を配合したゴム組成物とを用いて成形されることが好ましい。

ゴム成分としては、特に限定はされないが、例えば、NR（天然ゴム）、IR（ポリイソプレンゴム）、BR（ポリブタジエンゴム）、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（ニトリルゴム）、EPM（エチレン-プロピレン共重合体ゴム）、EPDM（エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム）、IIR（ブチルゴム）、ハロゲン化ブチルゴム、CR（クロロプレンゴム）等が挙げられる。これらの中でも、NR、IR、BR、SBR、EPDM、CRを用いることが好ましく、EPDMを用いることがより好ましい。これらのゴム成分は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。タイヤ用途においては、タイヤ工業において一般的に用いられるものが使用できる。中でも、天然ゴム単独、あるいは天然ゴムとSBRとを組み合わせて使用することが好ましい。天然ゴムとSBRとを組み合わせる際は、ゴムの加硫戻りによる物性低下を抑制する観点から、天然ゴムとSBRとの質量比（天然ゴム/SBR）は、50/50~90/10の範囲とすることが好ましい。

[0118] 前記天然ゴムとしては、例えばSMR（マレーシア産TSR）、SIR（インドネシア産TSR）、STR（タイ産TSR）等のTSR（Technically Specified Rubber）やRSS（Ribbed Smoked Sheet）等のタイヤ工業において一般的に用いられる天然ゴム、高純度天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、水酸化天然ゴム、水素添加天然ゴム、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴムが挙げられる。

[0119] 前記SBRとしては、タイヤ用途に用いられる一般的なものを使用できる

が、具体的には、スチレン含量が0.1～70質量%であることが好ましく、5～50質量%であることより好ましく、15～35質量%であることが更に好ましい。また、ビニル含量が0.1～60質量%であることが好ましく、0.1～55質量%であることがより好ましい。

[0120] 前記SBRの重量平均分子量(M_w)は100,000～2,500,000であることが好ましく、150,000～2,000,000であることがより好ましく、200,000～1,500,000であることが更に好ましい。前記範囲である場合、加工性と機械強度を両立することができる。なお、SBRの重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)の測定から求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

前記SBRとしては、本発明の効果を損ねない範囲であれば、SBRに官能基が導入された変性SBRを用いてもよい。官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシシリル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、カルボキシ基等が挙げられる。

[0121] 前記ゴム組成物は、前記ゴム成分に加えて、更にフィラーを含有してもよい。該フィラーとしては、例えば、カーボンブラック、シリカ、クレイ、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、ガラス繊維、繊維状フィラー、ガラスバルーン等の無機フィラー；樹脂粒子、木粉、繊維状フィラー、及びコルク粉等の有機フィラー等が挙げられる。このようなフィラーがゴム組成物に含まれることにより、機械強度、耐熱性、又は耐候性等の物性の改善、硬度の調整、ゴムの増量が可能となる。

機械強度の向上等の物性の改善等の観点からは、前記フィラーの中でも、カーボンブラック及びシリカが好ましい。

[0122] 前記カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラック等が挙げられる。架橋速度や機械強度向上の観点からは、これらカーボ

ンブラックの中でも、ファーネスブラックが好ましい。

前記カーボンブラックの平均粒径としては、5～100nmであることが好ましく、5～80nmであることがより好ましく、5～70nmであることが更に好ましい。なお、前記カーボンブラックの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定してその平均値を算出することにより求めることができる。

[0123] 前記シリカとしては、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等を挙げることができる。これらシリカの中でも、湿式シリカが好ましい。

前記シリカの平均粒径は、0.5～200nmであることが好ましく、5～150nmであることがより好ましく、10～100nmであることが更に好ましい。

なお、前記シリカの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定して、その平均値を算出することにより求めることができる。

[0124] 前記ゴム組成物において、前記ゴム成分100質量部に対する前記フィラーの含有量は20～150質量部であることが好ましく、25～130質量部であることがより好ましく、25～110質量部であることが更に好ましい。

また、前記フィラーとして、シリカ及びカーボンブラック以外のフィラーを用いる場合には、その含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して、20～120質量部であることが好ましく、20～90質量部であることがより好ましく、20～80質量部であることが更に好ましい。これらフィラーは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0125] 前記ゴム組成物は、前記ゴム成分を架橋するために、更に架橋剤を含有していてもよい。該架橋剤としては、例えば、硫黄、硫黄化合物、酸素、有機過酸化物、フェノール樹脂、アミノ樹脂、キノン及びキノンジオキシム誘導体、ハロゲン化合物、アルデヒド化合物、アルコール化合物、エポキシ化合物、金属ハロゲン化物及び有機金属ハロゲン化物、及びシラン化合物等が挙

げられる。これら架橋剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記架橋剤の含有量は、架橋物の力学物性の観点から、前記ゴム成分100質量部に対し、通常0.1~10質量部であり、0.5~10質量部であることが好ましく、0.8~5質量部であることが更に好ましい。

[0126] 前記ゴム組成物は、例えば前記ゴム成分を架橋（加硫）するための架橋剤として硫黄、硫黄化合物等が含まれている場合には、更に加硫促進剤を含有していてもよい。該加硫促進剤としては、例えば、グアニジン系化合物、スルフェンアミド系化合物、チアゾール系化合物、チウラム系化合物、チオウレア系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、アルデヒドーアミン系化合物、アルデヒドーアンモニア系化合物、イミダゾリン系化合物、及びキサント系化合物等が挙げられる。これら加硫促進剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記加硫促進剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対し、通常0.1~15質量部であり、0.1~10質量部であることが好ましい。

[0127] 前記ゴム組成物は、例えば前記ゴム成分を架橋（加硫）するための架橋剤として硫黄、硫黄化合物等が含まれている場合には、更に加硫助剤を含有していてもよい。該加硫助剤としては、例えば、ステアリン酸等の脂肪酸、亜鉛華等の金属酸化物、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩が挙げられる。これら加硫助剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記加硫助剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対し、通常0.1~15質量部であり、1~10質量部であることが好ましい。

[0128] 前記ゴム組成物がフィラーとしてシリカを含有する場合は、更にシランカップリング剤を含有することが好ましい。該シランカップリング剤としては、例えば、スルフィド系化合物、メルカプト系化合物、ビニル系化合物、アミノ系化合物、グリシドキシ系化合物、ニトロ系化合物、クロロ系化合物等が挙げられる。

これらシランカップリング剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記シランカップリング剤は、シリカ100質量部に対し

て好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは0.5～20質量部、更に好ましくは1～15質量部含有される。シランカップリング剤の含有量が前記範囲内であると、分散性、カップリング効果、補強性が向上する。

[0129] 前記ゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、加工性、流動性等の改良を目的とし、必要に応じてシリコンオイル、アロマオイル、TDAE (Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES (Mild Extracted Solvates)、RAE (Residual Aromatic Extracts)、パラフィンオイル、ナフテンオイル等のプロセスオイル、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、C9系樹脂、ロジン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、フェノール系樹脂等の樹脂成分を軟化剤として含有してもよい。前記ゴム組成物が前記プロセスオイルを軟化剤として含有する場合には、その含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して50質量部より少ないことが好ましい。

[0130] 前記ゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、耐候性、耐熱性、耐酸化性等の向上を目的として、必要に応じて老化防止剤、ワックス、酸化防止剤、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料等の添加剤を含有してもよい。酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、ヒドロキシル系化合物等が挙げられる。老化防止剤としては、例えば、アミン-ケトン系化合物、イミダゾール系化合物、アミン系化合物、フェノール系化合物、硫黄系化合物及びリン系化合物等が挙げられる。これら添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0131] 前記ゴム成形体の製造方法としては、例えば、前記被覆繊維を未加硫の前記ゴム組成物に埋設し、該ゴム組成物を加硫処理することにより、繊維とゴム成分とが前記接着性組成物及び／又はその反応物を介して接着された成形体を得ることができる。

[0132] 前記自動車用のブレーキオイルホースとしては、例えば、内側ゴム層と外

側ゴム層とを有し、内側ゴム層と外側ゴム層との間に1層又は2層の前記被覆繊維からなる補強層を有するものが挙げられる。

内側ゴム層と外側ゴム層を構成するゴム成分としては、前述のものが挙げられる。中でも、内側ゴム層を構成するゴム成分としては、EPDM、SBR等が挙げられ、外側ゴム層を構成するゴム成分としては、EPDM、CR等が挙げられる。前記補強層は、被覆繊維を編組して形成することができる。

前記ブレーキオイルホースの製造方法としては、内側ゴム層の外表面上に、前記被覆繊維を編組した補強層（第1補強層）を形成する。2層の補強層を形成する場合には、第1補強層の外表面上に更に中間ゴム層を形成し、該中間ゴム層の外表面上に、前記被覆繊維を編組した補強層（第2補強層）を形成してもよい。そして、補強層（第1補強層又は第2補強層）の外表面上に外側ゴム層を形成し、加硫することにより製造することができる。

加硫温度は、ブレーキオイルホースの各層の構成材料の種類等により適宜選択できるが、ゴムと被覆繊維の劣化を抑制し、ゴムと被覆繊維との接着力を向上させる観点から、200℃以下であることが好ましい。

実施例

[0133] 以下、実施例等により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はかかる実施例等により何ら限定されない。

[0134] [液状の変性共役ジエン系ゴムの製造]

製造例1：変性共役ジエン系ゴム（A-1）の製造

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン1260g及びn-ブチルリチウム（17質量%ヘキサン溶液）132gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度が50℃となるように制御しながら、ブタジエン1260gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了

後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性液状ポリブタジエン(A'-1)を得た。

続いて、窒素置換を行った容量1Lのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ポリブタジエン(A'-1)500gを仕込み、無水マレイン酸25gとN-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン(商品名「ノクラック6C」、大内新興化学工業株式会社製)0.5gを添加し、170℃で24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンを得た。得られた無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン525gに対し、メタノールを8.2g添加し、80℃で6時間反応させて、マレイン酸モノメチル変性液状ポリブタジエン(変性共役ジエン系ゴム(A-1))を得た。

[0135] 製造例2：変性共役ジエン系ゴム(A-2)の製造

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン1260g及びn-ブチルリチウム(17質量%ヘキサン溶液)90.0gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度が50℃となるように制御しながら、ブタジエン1260gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性液状ポリブタジエン(A'-2)を得た。

続いて、窒素置換を行った容量1Lのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ポリブタジエン(A'-2)500gを仕込み、無水マレイン酸25gとN-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン(商品名「ノクラック6C」、大内新興化学工業株式会社製)0.5gを添加し、170℃で24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンを得た。得られた無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン525gに対し、メタノールを8.2g添加し、80℃で6時間反応させて、マレ

イン酸モノメチル変性液状ポリブタジエン（変性共役ジエン系ゴム（A-2））を得た。

[0136] 製造例3：変性共役ジエン系ゴム（A-3）の製造

十分に乾燥した5 Lオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン1260 g及びn-ブチルリチウム（17質量%ヘキサン溶液）28.0 gを仕込み、50°Cに昇温した後、攪拌条件下、重合温度が50°Cとなるように制御しながら、ブタジエン1260 gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70°Cで24時間真空乾燥することにより、未変性液状ポリブタジエン（A'-3）を得た。

続いて、窒素置換を行った容量1 Lのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ポリブタジエン（A'-3）500 gを仕込み、無水マレイン酸25 gとN-フェニル-N'-（1,3-ジメチルブチル）-p-フェニレンジアミン（商品名「ノクラック6C」、大内新興化学工業株式会社製）0.5 gを添加し、170°Cで24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエンを得た。得られた無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン525 gに対し、メタノールを8.2 g添加し、80°Cで6時間反応させて、マレイン酸モノメチル変性液状ポリブタジエン（変性共役ジエン系ゴム（A-3））を得た。

[0137] [液状の未変性共役ジエン系ゴムの製造]

製造例4：未変性共役ジエン系ゴム（L-1）の製造

十分に乾燥した5 Lオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン1260 g及びn-ブチルリチウム（17質量%ヘキサン溶液）90.0 gを仕込み、50°Cに昇温した後、攪拌条件下、重合温度が50°Cとなるように制御しながら、ブタジエン1260 gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶

液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性液状ポリブタジエン(L-1)を得た。

[0138] なお、液状の共役ジエン系ゴム等の各物性の測定方法及び算出方法は以下の通りである。結果を表1に示す。

[0139] <重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)及び分子量分布(M_w/M_n)の測定方法>

共役ジエン系ゴムのM_w、M_n及びM_w/M_nは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により標準ポリスチレン換算値として求めた。測定装置及び条件は、以下の通りである。

- ・装置 : 東ソー株式会社製GPC装置「GPC8020」
- ・分離カラム : 東ソー株式会社製「TSK gel G4000HXL」
- ・検出器 : 東ソー株式会社製「RI-8020」
- ・溶離液 : テトラヒドロフラン
- ・溶離液流量 : 1.0 ml/分
- ・サンプル濃度 : 5 mg/10 ml
- ・カラム温度 : 40℃

[0140] <溶融粘度の測定方法>

共役ジエン系ゴムの38℃における溶融粘度をブルックフィールド型粘度計(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)により測定した。

[0141] <ガラス転移温度の測定方法>

共役ジエン系ゴム10mgをアルミパンに採取し、示差走査熱量測定(DSC)により10℃/分の昇温速度条件においてサーモグラムを得、DDSCのピークトップの値をガラス転移温度とした。

[0142] <1分子当たりの平均水素結合性官能基数の算出方法>

変性共役ジエン系ゴム1分子当たりの平均水素結合性官能基数は、変性共役ジエン系ゴムの水素結合性官能基の当量(g/eq)とスチレン換算の数

平均分子量 M_n から、下記式より算出した。

1分子当たりの平均水素結合性官能基数 = $[(\text{数平均分子量}(M_n)) / (\text{スチレン単位の分子量}) \times (\text{共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体単位の平均分子量})] / (\text{水素結合性官能基の当量})$

なお、水素結合性官能基の当量の算出方法は、水素結合性官能基の種類により適宜選択した。

[0143] マレイン酸モノメチル変性共役ジエン系ゴムの1分子当たりの平均水素結合性官能基数の算出は、マレイン酸モノメチル変性共役ジエン系ゴムの酸価を求め、該酸価から水素結合性官能基の当量 (g/eq) を算出することにより行った。

変性反応後の試料をメタノールで4回洗浄 (試料 1 g に対して 5 mL) して酸化防止剤等の不純物を除去した後、試料を 80°C で 12 時間、減圧乾燥した。前記前処理後の試料 3 g にトルエン 180 mL、エタノール 20 mL を加え溶解した後、0.1 N 水酸化カリウムのエタノール溶液で中和滴定し、下記式より酸価を求めた。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = (A - B) \times F \times 5.611 / S$$

A : 中和に要した 0.1 N 水酸化カリウムのエタノール溶液滴下量 (mL)

B : 試料を含まないブランクでの 0.1 N 水酸化カリウムのエタノール溶液滴下量 (mL)

F : 0.1 N 水酸化カリウムのエタノール溶液の力価

S : 秤量した試料の質量 (g)

[0144] 酸価から、下記式によりマレイン酸モノメチル変性共役ジエン系ゴム 1 g 当たりに含まれる水素結合性官能基の質量を算出し、更にマレイン酸モノメチル変性共役ジエン系ゴム 1 g 当たりに含まれる官能基以外の質量 (重合体主鎖質量) を算出した。そして、以下の式より水素結合性官能基の当量 (g/eq) を算出した。

$$[1 \text{ g 当たり水素結合性官能基質量}] = [\text{酸価}] / [56.11] \times [\text{水素結合性官能基分子量}] / 1000$$

〔1 g 当たり重合体主鎖質量〕 = 1 - 〔1 g 当たり水素結合性官能基質量〕

〔水素結合性官能基の当量〕 = 〔1 g 当たり重合体主鎖質量〕 / (〔1 g 当たり水素結合性官能基質量〕 / 〔水素結合性官能基分子量〕)

[0145] [表1]

表1

変性共役ジエン系ゴム	Mw ($\times 10^3$)	Mn ($\times 10^3$)	分子量分布 (Mw/Mn)	38°Cにおける 溶融粘度 (Pa·s)	ガラス 転移温度 (°C)	水素結合性 官能基の種類	1分子当たりの 平均水素結合性 官能基数 (個)
L-1	8.7	8.1	1.07	1.5	-95	—	—
A-1	5.9	5.6	1.05	2.0	-85	マレイン酸 モノメチル基	3
A-2	8.7	8.1	1.07	3.8	-95	マレイン酸 モノメチル基	4
A-3	31	29	1.07	198	-88	マレイン酸 モノメチル基	7

[0146] <エマルションの調製>

調製例1：変性共役ジエン系ゴム（A-1）のエマルション（E-1）の調製

変性共役ジエン系ゴム（A-1）50gと、2-エチルヘキサン酸トリグリセライド（以下、「EHTG」ともいう。商品名「エキセパールTGO」、花王株式会社製、20°Cにおける蒸気圧： 1.7×10^{-7} Pa）100gとを、均一に混ぜるまで攪拌した。

更にノニオン界面活性剤（HLB値=12.4、商品名「アデカトールPC-8」、株式会社ADEKA）を9g加えて5分間攪拌した。

続いて攪拌しながら0.06mol/Lアンモニア水溶液341gを少しずつ添加することで変性共役ジエン系ゴム（A-1）とオイルとの混合物のエマルション（E-1）を得た。

[0147] 調製例2：変性共役ジエン系ゴム（A-2）のエマルション（E-2）の調製

使用する変性共役ジエン系ゴムの種類をA-2としたこと以外は調製例1と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム（A-2）とオイルとの混合物のエ

マルション（E-2）を得た。

[0148] 調製例3：変性共役ジエン系ゴム（A-3）のエマルション（E-3）の調製

使用する変性共役ジエン系ゴムの種類をA-3としたこと以外は調製例1と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム（A-3）とオイルとの混合物のエマルション（E-3）を得た。

[0149] 調製例4：変性共役ジエン系ゴム（A-2）のエマルション（E-4）の調製

使用する界面活性剤を、ノニオン系界面活性剤2種（商品名「アデカトールTN-40」、「アデカトールLB-53B」、株式会社ADEKA）としたこと以外は調製例2と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム（A-2）とオイルとの混合物のエマルション（E-4）を得た。

[0150] 調製例5：2種類の変性共役ジエン系ゴム（A-2、A-3）を混合したエマルション（E-5）の調製

使用する変性共役ジエン系ゴムの種類をA-2とA-3の2種類とし、A-2を12.5g、A-3を37.5gとしたこと以外は調製例1と同様の方法で、2種類の変性共役ジエン系ゴム（A-2、A-3）とオイルとの混合物のエマルション（E-5）を得た。

[0151] 調製例6：2種類の変性共役ジエン系ゴム（A-2、A-3）を混合したエマルション（E-6）の調製

使用する2種類の変性共役ジエン系ゴムA-2とA-3の使用量を、A-2を37.5g、A-3を12.5gとしたこと以外は調製例5と同様の方法で、2種類の変性共役ジエン系ゴム（A-2、A-3）とオイルとの混合物のエマルション（E-6）を得た。

[0152] 調製例7：未変性共役ジエン系ゴム（L-1）のエマルション（E-7）の調製

変性共役ジエン系ゴムの代わりに未変性共役ジエン系ゴムL-1を使用したこと以外は調製例1と同様の方法で、未変性共役ジエン系ゴム（L-1）

とオイルとの混合物のエマルジョン（E-7）を得た。

[0153] <実施例 1>

表 2 に記載の組成になるように前記の方法で調製したエマルジョン（E-1）とイソシアネート化合物（商品名「SU268-A」、明成化学工業株式会社製）、エポキシ樹脂（商品名「デナコールEX-512」、ナガセケムテックス株式会社製）、水を混合して水系接着剤（AD-1）を調製した。

次いで、得られた水系接着剤中にポリビニルアルコール（PVA）繊維（商品名「クラロン1239」、総繊度1330 dtex、単糸繊度6.65 dtex、株式会社クラレ）を浸漬した後、ローラーで搾液した。

その後、得られた繊維を115℃で30秒乾燥処理し、更に150℃で30秒間熱処理した後、巻き取ることにより接着剤組成物及び／又は接着性組成物の反応物からなる群から選ばれる1種以上を含む被覆物で被覆されたPVA繊維を作製した。

[0154] <実施例 2～7、及び比較例 1～3>

水系接着剤の組成を表 2 の記載にしたがって変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で被覆物で被覆されたPVA繊維を作製した。

[0155]

[表2]

表2

水系接着剤	配合 [質量部]				
	変性共役ジエン系ゴムと オイルとの混合物の エマルジョン		架橋剤成分		水
	種類	使用量	イソシアネート 化合物	エポキシ 化合物	
AD-1	E-1	13.3	0.72	0.28	85.7
AD-2	E-2	13.3	0.72	0.28	85.7
AD-3	E-3	13.3	0.72	0.28	85.7
AD-4	E-2	13.3	—	—	86.7
AD-5	E-3	13.3	—	—	86.7
AD-6	E-4	13.3	0.72	0.28	85.7
AD-7	E-4	31.9	1.73	0.67	65.7
AD-8	E-5	13.3	0.72	0.28	85.7
AD-9	E-6	13.3	0.72	0.28	85.7
AD-10	E-7	13.3	0.72	0.28	85.7

[0156] <被覆繊維の織度測定>

接着性組成物を付与した被覆繊維を糸長100mでサンプリングし、その質量を測定した。接着性組成物を付与した被覆繊維の織度（単位：d t e x）は（糸長100mの質量（単位：g））×100として算出した。

[0157] <繊維100質量部に対する被覆物の付着量（質量部）>

接着性組成物を付与する前の繊維を、糸長100mでサンプリングし、105℃、4時間処理した後の質量（処理前の質量）を測定した。

次に、各例記載の方法で接着性組成物を付与し乾燥・熱処理した後の繊維を、同じ長さでサンプリングし、同じく105℃、4時間処理した後の質量（処理前の質量）を測定した。

接着性組成物を付与する前の繊維100質量部に対する接着性組成物（被覆物）の付着量は、 $[(\text{処理後の質量}) - (\text{処理前の質量})] \times 100 / (\text{処理前の質量})$

処理前の質量)として算出した。

なお、表2において、水系接着剤中の各成分の含有量(質量部)は、水系接着剤における各成分(共役ジエン系ゴム、EHTG、イソシアネート化合物、エポキシ樹脂)の質量比から算出した。

[0158] <GPC解析>

実施例1~7及び比較例1~3で作製した接着性組成物及び前記接着性組成物の反応物からなる群から選ばれる1種以上を含む被覆物を有するPVA繊維10gをTHF(テトラヒドロフラン)に浸漬させ、繊維表面の被覆物を抽出した。抽出液をエバポレーターで濃縮した後に40℃で16時間真空乾燥したものを再度THFに溶解させ、濃度を0.1w/v%に調製した。この溶液を用いて、以下の条件でGPC分析を行った。RI検出器から求められる分子量分布曲線は、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を校正曲線標品として用い、分析装置付属の解析ソフトによって求められる。得られた検出データについて、検出時間8.1~10.6分の範囲で切り出し解析を行った。

[0159] <GPC分析条件>

測定装置 : OMNISEC RESOLVE, OMNISEC REVEAL (Malvern)
サンプル濃度 : 0.1w/v%
移動相溶媒 : THF
注入量 : 100µL
流速 : 1.0mL/min
測定温度 : 40℃
フィルターろ過 : 0.45µmフィルター
カラム : KF806L (shodex)
検出器 : 装置付属のRI検出器
装置校正用標品 : PMMA
解析ソフト : OMNISECソフトウェア

[0160] <ピークの解析>

GPC解析によって得られた分子量分布曲線において、分子量が2,600~19,000の範囲にピークが存在するか否かを判定し、ピークがある場合はその分子量を算出した。

[0161] <面積比の解析>

GPC解析によって得られた分子量分布曲線において、分子量が2,600~19,000である範囲の曲線下面積を(A)、分子量が19,000~540,000である範囲の曲線下面積を(B)とし、分析装置付属の解析ソフト(OMNISECソフトウェア)にて、該分子量範囲を解析した際に算出されるピーク面積値をそれぞれ(A)及び(B)とし、面積比 $[(A)/(B)]$ を算出した。

[0162] <ゴム接着力>

実施例1~7及び比較例1~3で得られた被覆繊維について、下記方法で評価用シートを作成し、次いで被覆繊維をゴムからT型剥離させる(180°の角度で剥離させる)ときに要した力(N/25.4mm)を測定し、ゴム接着力として評価した。結果を表3に示す。

ゴム接着力の評価結果は、数値が大きいほど被覆繊維とゴムとの接着性が大きいことを示す。なお、評価用シートは下記のとおり作製した。

[0163] ・評価用シートの作製

前述の実施例1~7及び比較例1~3で作製した被覆繊維に80T/mの撚りを加え、繊維同士が重ならないようにスダレ状にマスキングテープ上に38本の繊維を並べて固定した後、これと、別途EPDMゴム(住友化学株式会社製「エスプレン501A」)を用い、下記配合組成により調製したEPDMゴムを主成分とする未加硫のゴム組成物(以下、「EPDM未加硫ゴム」ともいう。幅25.4mm、長さ240mm)とを重ね合わせた(繊維とEPDM未加硫ゴムとの重ね合わせた部分の長さは190mmであった)。次いで、150℃、圧力20kg/cm²の条件で30分間プレス加硫することにより評価用シートを作製した。

[0164] (EPDM未加硫ゴムの配合組成)

EPDMゴム	: 100質量部
フィラー (カーボンブラック)	: 60質量部
軟化剤 (パラフィン系プロセスオイル)	: 20質量部
架橋剤 (硫黄粉)	: 1.5質量部
加硫助剤 (亜鉛華2種、ステアリン酸)	: 6質量部
加硫促進剤 (チアゾール系、チウラム系)	: 1.5質量部

[0165] <工程汚染性>

実施例1～7及び比較例1～3において、水系接着剤を各例記載の通り各繊維に付与し、被覆物を有するPVA繊維(5kg分)を巻き取った後、乾燥・熱処理後に被覆繊維が通過した保持ローラーの汚染度合い(ガムアップ)を下記の評価基準で判定した。結果を表3に示す。

[0166] ・評価基準

E (e x c e l l e n t) : ガムアップによるローラー汚染が無い、また極めて少なく、製糸操業性が良好である。

G (g o o d) : ガムアップによるローラー汚染が少なく、製糸操業性に問題がない。

B (b a d) : ガムアップによるローラー汚染が著しく、製糸時に「単糸取られ」、「捲き付き」があり、製糸操業性に問題がある。

[0167] <収束性>

実施例1～7及び比較例1～3で作製した被覆繊維(総繊維度1330d tex、単糸繊維度6.65d texのマルチフィラメント)を長さ120cmに切断した後、壁面に取り付けたフックに被覆繊維上端部を結び付けて固定した。固定した被覆繊維の下端部に重量1kgの錘を、錘が地面に接しないように結び付け、宙吊りの状態とした。壁面に結び付けた繊維上側の結び目から100cmの位置で繊維を切断し、被覆繊維の収束が乱れた長さを切断後の下端部から計測した。結果を表3に示す。

本評価においては乱れた長さが短い方が、収束性に優れていることを示す

[0168] <F/M摩擦試験後の残存繊維強力>

実施例1～7及び比較例1～3において得られた被覆繊維に80T/mの撚りを加えたものを試験に供した。前記被覆繊維を図1に示す金属摩耗試験機にセットし、稼働台を1000往復させて金属との摩擦によるダメージを与えたサンプルを作製した。作成したサンプルの破断強力を測定し、金属摩擦後の残存強力を〔金属摩擦後の破断強力〕／〔金属摩擦前の破断強力〕×100として算出した。結果を表3に示す。

本評価においては残存強力が大きい方が摩耗によるダメージが少ないことを示す。

[0169] [表3]

表3

	水系 接着剤 の種類	付着量 (*1)	抽出物のGPC測定		繊維の 種類	性能評価			
			分子量が 2,600~19,000 におけるピーク	面積比 (A/B)		ゴム接着力 (N/25.4mm)	工程汚染性	収束性 (cm)	F/M摩擦 試験後の 残存繊維 強力(%)
実施例1	AD-1	1.7	7,042	8.2	PVA繊維	33.2	E	92	79.2
実施例2	AD-2	1.3	10,304	2.5	PVA繊維	34.0	E	74	82.6
比較例1	AD-3	1.4	ピーク検出 なし	8.0	PVA繊維	36.1	B	84	68.2
比較例2	AD-4	1.7	10,817	9.3	PVA繊維	6.9	G	151	83.4
比較例3	AD-5	1.8	39,201	0.2	PVA繊維	28.3	B	104	82.8
実施例3	AD-6	1.2	9,969	7.4	PVA繊維	30.6	E	53	80.3
実施例4	AD-7	4.5	10,042	1.2	PVA繊維	29.6	E	77	83.2
実施例5	AD-8	1.7	11,465	0.6	PVA繊維	32.9	G	76	82.8
実施例6	AD-9	1.8	11,056	1.8	PVA繊維	31.3	G	87	81.2
実施例7	AD-10	1.9	8,993	3.0	PVA繊維	32.2	E	60	78.7

* 1: 繊維100質量部に対する被覆物の付着量(質量部)

[0170] 実施例及び比較例の結果より明らかなように、本発明によれば、ゴムとの接着性に優れる被覆繊維を得ることができる。また本発明によれば収束性、及び摩擦後の強度にも優れ、更に製造設備の汚染を抑制しながら製造するこ

とができる被覆繊維、及びそれを用いた成形体を得ることができる。

接着性及び残存繊維強力は、すべての実施例で実用上有効な値を示した。また、加工性に影響する収束性も満足な値を示したが、特に実施例2、3、7では優れた収束性を示した。また、工程汚染性については、分子量の異なる2種類の共役ジエン系ゴムを含む実施例5、6よりも、低分子量の共役ジエン系ゴムのみ材料として用いた実施例1～4、7の方がより小さく、良好な結果であり、より複雑な架橋構造を有すると推測される高分子量の共役ジエン系ゴムの影響が考えられた。実施例4は、被覆物の付着量が多い例であるが、工程汚染性は小さく、良好な結果であった。接着性は他の実施例と同程度であった。

符号の説明

- [0171] 1 : 繊維固定用台座
2 : 稼働台
3 : 鏡面クロムメッキ加工ガイド
4 : フリーローラー
5 : 荷重 (165g)
6 : 稼働台の移動幅 (90mm)
7 : 被覆繊維サンプル

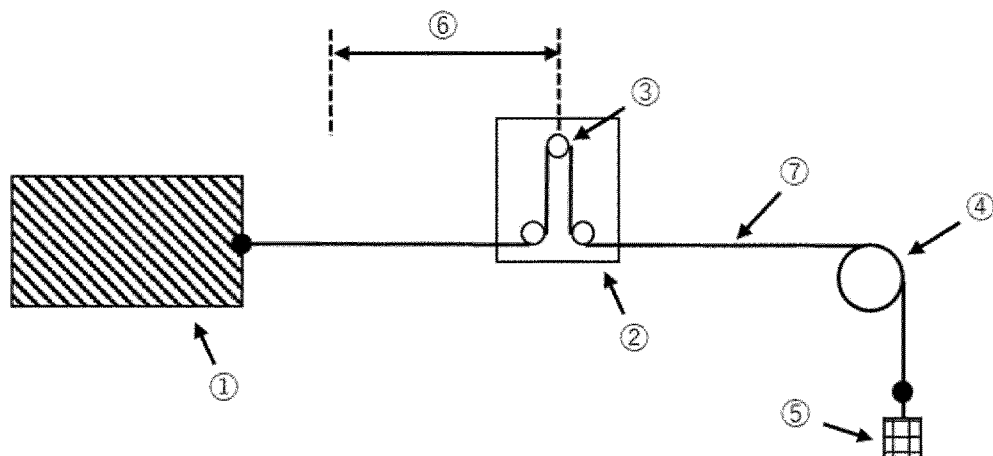
請求の範囲

- [請求項1] 共役ジエン系ゴムを含む接着性組成物及び前記接着性組成物の反応物からなる群から選ばれる1種以上を含む被覆物で繊維を被覆した被覆繊維であり、前記被覆物のGPC解析による分子量分布曲線が下記条件(1)及び条件(2)をともに満たすことを特徴とする被覆繊維。
- <条件(1)>
- 分子量が2,600~19,000である範囲に少なくとも1つのピークを有する。
- <条件(2)>
- 分子量が2,600~19,000である範囲における曲線下面積を(A)、分子量が19,000~540,000である範囲における曲線下面積を(B)とした場合において、面積比 $[(A) / (B)]$ が0.5~9.0である。
- [請求項2] 前記接着性組成物が更に架橋剤を含有する、請求項1に記載の被覆繊維。
- [請求項3] 前記反応物が、前記共役ジエン系ゴム同士が架橋剤を介して結合したもの、及び／又は前記共役ジエン系ゴムと前記繊維とが架橋剤を介して結合したものである、請求項2に記載の被覆繊維。
- [請求項4] 前記架橋剤がエポキシ樹脂及びイソシアネート樹脂からなる群から選ばれる1種以上である、請求項2又は3に記載の被覆繊維。
- [請求項5] 前記被覆物の付着量が、前記繊維100質量部に対して0.01~10.0質量部である、請求項1~4のいずれか1項に記載の被覆繊維。
- [請求項6] 前記被覆物のGPC解析における分子量分布曲線のピークが、分子量が2,600~15,000である範囲にある、請求項1~5のいずれか1項に記載の被覆繊維。
- [請求項7] 前記共役ジエン系ゴムが液状である、請求項1~6のいずれか1項

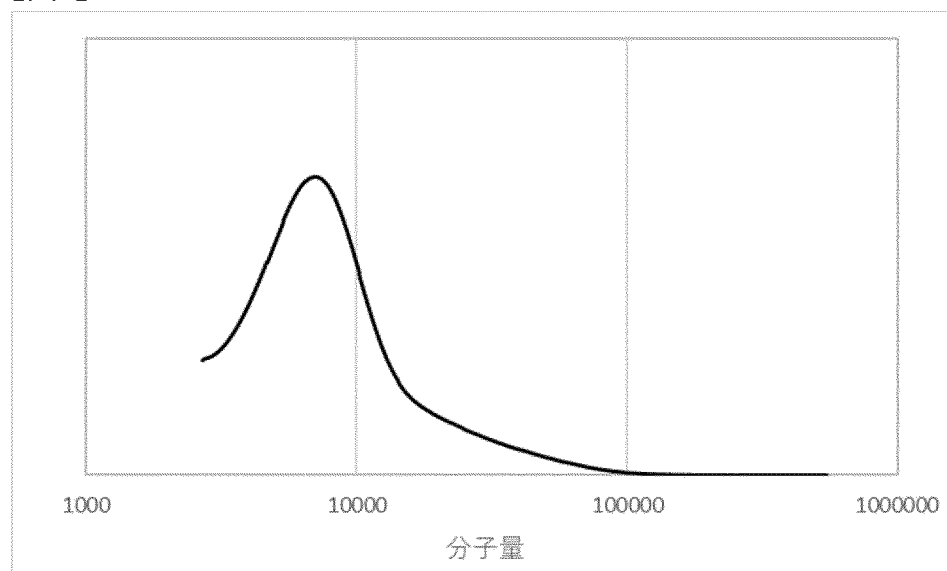
に記載の被覆繊維。

- [請求項8] 前記共役ジエン系ゴムが、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、アクリロニトリル及びファルネセンからなる群から選ばれる1種以上に由来する単量体単位を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の被覆繊維。
- [請求項9] 前記接着性組成物が、20℃における蒸気圧が10Pa以下であるオイルを更に含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の被覆繊維。
- [請求項10] 前記繊維が、ポリアミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエステル系繊維、及び再生セルロース系繊維からなる群から選ばれる1種以上である、請求項1～9のいずれか1項に記載の被覆繊維。
- [請求項11] 前記共役ジエン系ゴムを含む水系接着剤を前記繊維に付着させた後、加熱することにより得られた、請求項1～10のいずれか1項に記載の被覆繊維。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の被覆繊維を用いた成形体。

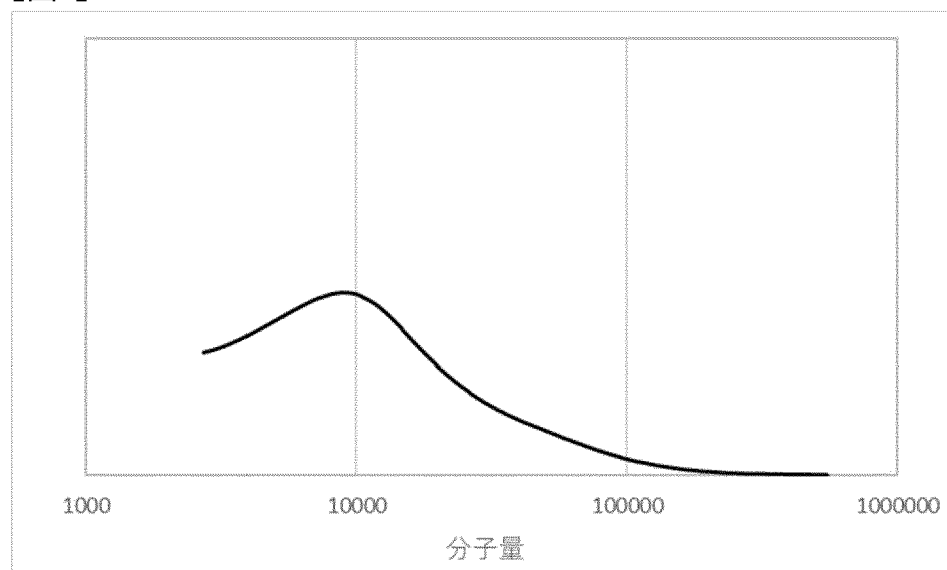
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M 15/693(2006.01)i; **D06M 13/11**(2006.01)i; **D06M 13/395**(2006.01)i; **D06M 15/55**(2006.01)i; **D06M 15/244**(2006.01)i
 FI: D06M15/693; D06M13/11; D06M13/395; D06M15/244; D06M15/55

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)

D06M13/00-15/715, C09J109/00-109/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2020/175404 A1 (KURARAY CO., LTD.) 03 September 2020 (2020-09-03) claims, examples	1-12
A	JP 60-209071 A (KURARAY CO., LTD.) 21 October 1985 (1985-10-21) claims, p. 2, lower left column, lines 13-15, example 2	1-12
A	WO 2022/045344 A1 (KURARAY CO., LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03) claims	1-12
A	JP 2022-40774 A (KURARAY CO., LTD.) 11 March 2022 (2022-03-11) claims	1-12
P, X	WO 2023/085413 A1 (KURARAY CO., LTD.) 19 May 2023 (2023-05-19) claims, examples	1-12

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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

17 June 2024

Date of mailing of the international search report

02 July 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/017455

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/175404	A1	03 September 2020	US 2022/0049062 A1 claims, examples	
				EP 3933101 A1	
				CN 113454282 A	
				KR 10-2021-0129076 A	
				CA 3131502 A	
				TW 202100624 A	

JP	60-209071	A	21 October 1985	(Family: none)	

WO	2022/045344	A1	03 March 2022	US 2023/0303808 A1 claims	
				TW 202219132 A	
				EP 4206233 A1	
				CN 116348499 A	

JP	2022-40774	A	11 March 2022	(Family: none)	

WO	2023/085413	A1	19 May 2023	TW 202336195 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D06M 15/693(2006.01)i; D06M 13/11(2006.01)i; D06M 13/395(2006.01)i; D06M 15/55(2006.01)i; D06M 15/244(2006.01)i FI: D06M15/693; D06M13/11; D06M13/395; D06M15/244; D06M15/55		
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）） D06M13/00-15/715, C09J109/00-109/10		
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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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	WO 2020/175404 A1（株式会社クラレ）03.09.2020（2020-09-03） 請求の範囲、実施例	1-12
A	JP 60-209071 A（株式会社クラレ）21.10.1985（1985-10-21） 特許請求の範囲、第2頁左下欄第13行～第15行、実施例2	1-12
A	WO 2022/045344 A1（株式会社クラレ）03.03.2022（2022-03-03） 請求の範囲	1-12
A	JP 2022-40774 A（株式会社クラレ）11.03.2022（2022-03-11） 特許請求の範囲	1-12
P, X	WO 2023/085413 A1（株式会社クラレ）19.05.2023（2023-05-19） 請求の範囲、実施例	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵 触するものではなく、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 17.06.2024	国際調査報告の発送日 02.07.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） ▲辻▼ 弘輔 4S 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/017455

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/175404	A1	03.09.2020	US	2022/0049062	A1	
				請求の範囲、実施例			
				EP	3933101	A1	
				CN	113454282	A	
				KR	10-2021-0129076	A	
				CA	3131502	A	
				TW	202100624	A	

JP	60-209071	A	21.10.1985	(ファミリーなし)			

WO	2022/045344	A1	03.03.2022	US	2023/0303808	A1	
				請求の範囲			
				TW	202219132	A	
				EP	4206233	A1	
				CN	116348499	A	

JP	2022-40774	A	11.03.2022	(ファミリーなし)			

WO	2023/085413	A1	19.05.2023	TW	202336195	A	
