

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6082888号
(P6082888)

(45) 発行日 平成29年2月22日 (2017. 2. 22)

(24) 登録日 平成29年2月3日 (2017. 2. 3)

(51) Int. Cl.

F I

D O 7 B 1/16 (2006. 01)

D O 7 B 1/16

D O 7 B 1/06 (2006. 01)

D O 7 B 1/06

B 6 O C 1/00 (2006. 01)

B 6 O C 1/00

C

C O 8 L 101/00 (2006. 01)

C O 8 L 101/00

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2014-556003 (P2014-556003)
 (86) (22) 出願日 平成25年1月31日 (2013. 1. 31)
 (65) 公表番号 特表2015-511277 (P2015-511277A)
 (43) 公表日 平成27年4月16日 (2015. 4. 16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/051843
 (87) 国際公開番号 W02013/117475
 (87) 国際公開日 平成25年8月15日 (2013. 8. 15)
 審査請求日 平成27年12月7日 (2015. 12. 7)
 (31) 優先権主張番号 1251157
 (32) 優先日 平成24年2月8日 (2012. 2. 8)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 514326694
 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
 スマン ミシュラン
 フランス国 63000 クレルモン-フ
 ェラン クール サブロン 12
 (73) 特許権者 508032479
 ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
 ク ソシエテ アノニム
 スイス ツューハー 1763 グランジュ
 パコ ルート ルイ ブレイウ 10
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム自己接着性ポリマー層でシーズした複合補強材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記を含むことを特徴とする複合補強材：

- ・ 1 本以上の補強用スレッド；
- ・ 該スレッドを、即ち、各スレッドを個々にまたは複数本のスレッドを集合的に被覆するポリマー組成物の層（この組成物は、ガラス転移温度が正である少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマー、ポリ(p フェニレンエーテル) (“PPE”) およびエポキシド、カルボキシル、酸無水物または酸エステル基から選ばれる官能基を担持する官能化ジエンエラストマーを含む）。

【請求項 2】

熱可塑性ポリマーのガラス転移温度が、+20 よりも高い、請求項 1 記載の複合補強材。

【請求項 3】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリエステルまたは脂肪族ポリアミドである、請求項 1 記載の複合補強材。

【請求項 4】

前記熱可塑性ポリマーが、脂肪族ポリアミドである、請求項 3 記載の複合補強材。

【請求項 5】

前記ジエンエラストマーが、エポキシ化ジエンエラストマーである、請求項 1 記載の複合補強材。

10

20

【請求項 6】

PPEが、150 よりも高いガラス転移温度を有する、請求項 1 記載の複合補強材。

【請求項 7】

PPEが、ポリ(2,6 - ジメチル - 1,4 - フェニレンエーテル)である、請求項 1 記載の複合補強材。

【請求項 8】

補強用スレッドが、金属スレッドである、請求項 1 記載の複合補強材。

【請求項 9】

請求項 1 記載の複合補強材を含む、ゴム製の物品またはゴム製の半製品。

【請求項 10】

請求項 1 記載の複合補強材を含むタイヤ。

【請求項 11】

正のガラス転移温度を有する前記熱可塑性ポリマー、前記ポリ(p - フェニレンエーテル)およびエポキシド、カルボキシル、酸無水物または酸エステル基から選ばれる官能基を担持する前記官能化ジエンエラストマーを少なくとも含む前記ポリマー組成物の層によって、前記補強用スレッドまたは各補強用スレッドを個々に被覆するか、或いは複数本の補強用スレッドを集散的に被覆することを特徴とする、請求項 1 記載の複合補強材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明の分野は、例えば空気式タイヤのようなジエンゴム製の物品または半製品を補強するのに使用することのできる補強用要素即ち補強材、特に、金属補強材の分野である。

本発明は、さらに詳細には、少なくとも 1 本のコア(芯)、特に、金属コアからなり、このコアがポリマー材料の 1 つの層または鞘[またはシース(sheath)]で、被覆されている或いは包まれている[またはシースされている(sheathed)]ハイブリッドまたは複合タイプの補強材に関する。

【背景技術】

【0002】

従来技術

金属補強材を、ポリマー材料、特に、例えば、ポリアミドまたはポリエステルのような熱可塑性材料でシースすることは、特に、これらの補強材を酸化または磨耗のような種々のタイプの外的侵襲から保護するために或いは各種のスレッド群またはコードのようなスレッドアセンブリを構造的に強化し、互いに一体化させ、ひいては特にこれら補強材の座屈抵抗性を増強させる目的において、極めて長い間知られている。

【0003】

そのような複合補強材はおよびタイヤのようなゴム物品におけるその使用は、多くの特許文献に記載されている。

特許出願 EP 0 962 562号は、例えば、耐摩耗性を改良する目的で、ポリエステルまたはポリアミドのような熱可塑性材料によってシースしたスチールまたはアラミド繊維製の補強材を記載している。

特許出願 FR 2 601 293号は、金属コードをポリアミドによってシースしてこの金属コードを空気式タイヤビード内のビードワイヤーとして使用することを記載しており、このシース処理は、有利なことに、このビードワイヤーの形状を、このビードワイヤーが補強する空気式タイヤのビードの構造および操作条件に合わせることを可能にしている。

【0004】

また、特許文献 FR 2 576 247号およびUS 4,754,794号も、空気式タイヤビード内のビードワイヤーとして使用することのできる金属コードまたはスレッドを記載しており、これらのスレッドまたはコードを、一方ではこれらのスレッドまたはコード間の距離を調整

10

20

30

40

50

する、さらに、他方では擦りによる磨耗または腐蝕のリスクを排除する目的でもって、異なる融点を有する２種または３種の異なる熱可塑性材料(例えば、ポリアミド類)によってそれぞれ二重シースしてまたは三重シースさえして、これらのスレッドまたはコードを空気式タイヤビード内のビードワイヤーとして使用している。

【 0 0 0 5 】

ポリエステルまたはポリアミド材料によってそのようにしてシースしたこれらの補強材は、耐腐蝕性、耐摩耗性および構造的剛性という上記の利点は別として、その後、ジエンゴムマトリックスに、少なくとも１種のジエンエラストマー、例えば、天然ゴムを含むRFL (レゾルシノール・ホルムアルデヒドラテックス)接着剤と称する単純な織物用接着剤を使用して結合させることができるというこれら補強材の無意味ではない利点を有し、これらの接着剤は、知られている通り、ポリエステルまたはポリアミド繊維のような織物繊維とジエンゴムとの間に満足し得る接着を付与する。

10

【 0 0 0 6 】

従って、黄銅によるような接着性金属層によってコーティングされてない金属補強材、さらにまた、コバルト塩のような金属塩を含有しない包囲ゴムマトリックスを有利に使用することができる；金属塩は、知られている通り、接着特性を経時的に保持するのに必要であるが、一方ではゴムマトリックス自体のコストを、他方ではゴムマトリックスの酸化およびエージング感受性を有意に増大させる(例えば、特許出願 WO 2005/113666号を参照されたい)。

【 0 0 0 7 】

20

しかしながら、上記RFL接着剤は、欠点がない訳ではない：特に、RFL接着剤は、原料物質として、ホルムアルデヒド(即ち、メタナール)、さらにまた、レゾルシノールを含み、これらの物質は、このタイプの製品に関するヨーロッパ法規の最近の進展によって、接着剤組成物から排除することが長期的に望まれている。

従って、ジエンゴム物品の設計者、特に、タイヤ製造業者は、現在、上記の欠点の全部または幾つかを克服することのできる新たな接着剤系または新たな補強材を求めている。

【 0 0 0 8 】

最近公開された出願 WO 2010/105975号、WO 2010/136389号、WO 2011/012521号およびWO 2011/051204号は、特に、上記目的を満たす自己接着(self adhesive)タイプの金属のコアを含む複合補強材を開示しており、これらの補強材は、通常のRFL接着剤によって達成される接着レベルと広く拮抗するゴムに対する接着レベルを示す。

30

【 0 0 0 9 】

しかしながら、これらの複合補強材は、これら補強材の製造方法が、最初のポリアミドのような熱可塑性ポリマーの第１層の付着とその後の不飽和熱可塑性エラストマーの第２層(ポリ(p-フェニレンエーテル)をさらに含み得る)の付着を必要とする２つの連続するシースまたは被覆段階、即ち、異なる温度で実施し、水による冷却(第１層の固化のための)およびその後の乾燥の中間段階によって分断もされるという２回の付着処理を含むという欠点を有する。

これらの連続取扱作業は、工業的見地からいささか弊害があり、高製造速度のための研究とも相容れない。

40

【発明の概要】

【 0 0 1 0 】

発明の簡単な説明

調査研究の継続中に、本出願法人は、RFL接着剤の使用と比較して優れた接着レベル達成することも可能にする自己接着タイプの新規な複合補強材を見出したのと同時に、上記の各特許出願において記載されている方法と比較して、１回のみのシース操作しか必要としないことから簡素化された製造方法も提供する。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明の第１の主題は、下記を含むことを特徴とする複合補強材に関する：

- ・ １本以上の補強用スレッド；

50

・上記スレッドを、即ち、各スレッドを個々にまたは複数本のスレッドを集合的に被覆するポリマー組成物の層（この組成物は、ガラス転移温度が正である少なくとも１種の熱可塑性ポリマー、ポリ(p-フェニレンエーテル)（“PPE”）、およびエポキシド、カルボキシル、酸無水物または酸エステル基から選ばれる官能基を担持する官能化ジエンエラストマーを含む）。

【0012】

予期に反して、この特定のポリマー組成物の単分子層としての使用が、本発明の複合補強材の、タイヤにおいて一般的に使用されるもののようなジエンエラストマーマトリックスまたは組成物への直接且つ有効な接着を確保することが可能であることが観察されている。

10

【0013】

また、本発明は、上記複合補強材の製造方法にも関し、この方法は、上記ポリマー組成物の層によって、上記補強用スレッドまたは各補強用スレッドを個々に被覆するか、或いは、複数本の補強用スレッド集合的に被覆する少なくとも１回の段階を含むことを特徴とする。

【0014】

また、本発明は、本発明の複合補強材の、ゴム製の最終物品または半製品、特に、タイヤ、特に、乗用車タイプの自動車；スポーツ用多目的車（“SUV”）；二輪車（特に自転車およびオートバイ）；航空機；または、バン類、大型車両（即ち、地下鉄列車、バス、重量道路輸送車（トラック、トラクター、トレーラー）、または重量農業用車両および地ならし機のような道路外車両）、および他の輸送または作業用車両から選ばれる産業用車両に装着することを意図するタイヤにおける補強用要素としての使用にも関する。

20

【0015】

また、本発明は、それ自体、本発明に従う複合補強材を含む任意のゴム製の最終物品または半製品、特に、タイヤにも関する。

本発明およびその利点は、以下の説明および実施例に、さらにまた、これらの実施態様に関連する図面に照らせば容易に理解し得るであろう。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図１】本発明に従う複合補強材の１つの例を断面において略図的に示す。

30

【図２】本発明に従う補強材のもう１つの例を断面において略図的に示す。

【図３】本発明に従う補強材のもう１つの例を断面において略図的に示す。

【図４】本発明に従う補強材のもう１つの例を断面において略図的に示す。

【図５】半径断面において、本発明に従う複合補強材を組込んでいる本発明に従うラジアルカーカス補強材を有するタイヤを略図的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

発明の詳細な説明

本説明においては、他で明確に断らない限り、示す百分率(%)は、全て質量パーセントである。

40

さらにまた、“aとbの間”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aよりも大きいからbよりも小さいまでに及ぶ値の範囲を示し（即ち、限界値aとbを除く）、一方、“a～b”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aからbまでに及ぶ値の範囲を意味する（即ち、厳格な限定値aおよびbを含む）。

【0018】

硬化させることによって不飽和ゴム組成物に直接接着させることができ、且つ、特にタイヤのようなジエンゴム製の物品を補強するのに使用することができる本発明の複合補強材は、上記のように、下記を含むという本質的な特徴を有する：

- ・少なくとも１本の補強用スレッド（即ち、１本以上のスレッド）；
- ・上記スレッドを、即ち、各スレッドを個々にまたは複数本のスレッドを集合的に被覆

50

するポリマー組成物の層（この組成物は、ガラス転移温度（以下、 T_{g1} で示す）が正（即ち、0 よりも高い）である少なくとも1種の熱可塑性ポリマー、ポリ（p-フェニレンエーテル）（“PPE”）、およびエポキシド、カルボキシル、酸無水物または酸エステル基から選ばれる官能基を担持する官能化ジエンエラストマーを含む）。

【0019】

換言すれば、本発明の複合補強材は1本の補強用スレッドまたは複数本の補強用スレッドを含み、該スレッドを、即ち、各スレッドを個々にまたは複数本スレッドを集合的に上記ポリマー組成物の層（単分子層）またはシースによって被覆する。本発明の補強材の上記構造は、以下で詳細に説明する。

【0020】

本出願においては、用語“補強用スレッド”は、一般に、その断面（この断面の形状、例えば、円形、楕円形、長方形、正方形、それとも平面形の如何にかかわらない）に対して大きい長さを有する任意の細長い要素を意味するものと理解されたい；このスレッドは、直線または非直線、例えば、撚り形または波形であり得る。

【0021】

この補強用スレッドは、任意の既知の形状を有し得る。例えば、この補強用スレッドは、大直径（例えば、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上）を有する個々のモノフィラメント、個々のリボン、マルチフィラメント繊維（典型的には $30\mu\text{m}$ 未満の小直径を有する複数の個々のフィラメントからなる）、一緒に撚り合せた複数本の繊維から形成された織布用合撚糸（textile folded yarn）、ケーブル被覆または一緒に撚り合せた複数本の繊維またはモノフィラメントから形成された繊維または金属コード、或いは、例えば、一緒に集束させ、例えば直線または非直線いずれかの主方向に沿って整列させた複数本のこれらのモノフィラメント、繊維、合撚糸またはコードを含むバンドまたはストリップのようなスレッドのアッセンブリ、束、列であり得る。

上記または各補強用スレッドは、好ましくは 5mm よりも小さい、特に、 $0.1\sim 2\text{mm}$ の範囲内の直径を有する。

【0022】

好ましくは、上記補強用スレッドは、金属補強用スレッド、特に、タイヤ用のスチールコードにおいて使用するスチールのような炭素鋼から製造したスレッドである。しかしながら、他のタイプのスチール、例えば、ステンレススチールを使用することも勿論可能である。炭素鋼を使用する場合、その炭素含有量は、好ましくは 0.4% と 1.2% の間、特に 0.5% と 1.1% の間である。本発明は、特に、標準張力（“NT”）、高張力（“HT”）、超高張力（“SHT”）または極超高張力（“UHT”）スチールコードタイプの任意のスチールに当てはまる。

【0023】

上記スチールは、黄銅または亜鉛のような接着性層によってコーティングし得る。しかしながら、有利には、光沢のある、即ち、コーティングしていない鋼を使用し得る。さらにまた、本発明によれば、本発明に従う金属補強材によって補強することを意図するゴム組成物は、もはや、その配合においてコバルト塩のような金属塩の使用を必要としない。

【0024】

上記の層またはシースを構成する上記ポリマー組成物は、最初に、 T_g (T_{g1}) が、定義によれば、正（特に、0 と 200 の間）であり、好ましくは $+20$ よりも高い（特に、 20 と 150 の間）、より好ましくは $+30$ よりも高い（特に、 30 と 150 の間）ところの熱可塑性ポリマーを含む。さらにまた、この熱可塑性ポリマーの融点（M.p.で示す）は、好ましくは 100 よりも高く、より好ましくは 150 よりも高く、特に 200 よりも高い。

【0025】

この熱可塑性ポリマーは、好ましくは、ポリアミド、ポリエステルおよびポリイミドからなる群の中から、特に、ポリエステルおよび脂肪族ポリアミドからなる群から選ばれる。ポリエステルのうちでは、例えば、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）、PBN（ポリブチレンナフタレ

10

20

30

40

50

ート)、PPT (ポリプロピレンテレフタレート)およびPPN (ポリプロピレンナフタレート)を挙げることができる。脂肪族ポリアミドのうちでは、特に、ポリアミドPA 4,6、PA 6、PA 6,6、PA 11およびPA 12を挙げることができる。この熱可塑性ポリマーは、好ましくは脂肪族ポリアミド、より好ましくはポリアミド6またはポリアミド11である。

【0026】

上記ポリマー組成物の第2の本質的構成成分は官能かジエンエラストマーであり、このエラストマーは、エポキシド、カルボキシル、酸無水物または酸エステル基もしくは官能基から選ばれる官能基を担持する。好ましくは、上記官能基は、エポキシド基である、即ち、上記ジエンエラストマーは、エポキシ化ジエンエラストマーである。

【0027】

“ジエン”タイプのエラストマーまたはゴム(2つの用語は、知られている通り、同義であって、互換可能である)は、ジエンモノマー(2個の共役型または非共役型炭素 炭素二重結合を担持するモノマー)に少なくとも一部由来するエラストマー(即ち、ホモポリマーまたはコポリマー)を意味するものと理解すべきであることを思い起こすべきである。

【0028】

これらのジエンエラストマーは、本特許出願においては、定義によれば、非熱可塑性であって、極めて大多数の場合において、負(即ち、0 よりも低い)であるTgを示し、知られている通り、2つのカテゴリー、即ち、“本質的に不飽和”と称するジエンエラストマーおよび“本質的に飽和”と称するジエンエラストマーに分類し得る。例えば、EPDMタイプのジエンと オレフィンとのコポリマーのようなブチルゴムは、低いまたは極めて低い常に15%(モル%)よりも低いジエン由来単位含有量を有する本質的に飽和のジエンエラストマーのカテゴリーに入る。対照的に、本質的に不飽和のジエンエラストマーとは、15%(モル%)よりも多いジエン由来(共役ジエン)の単位含有量を有する、共役ジエンモノマーに少なくとも一部由来するジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。“本質的に不飽和”のジエンエラストマーのカテゴリーにおいては、“高不飽和”のジエンエラストマーは、特に、50%よりも多いジエン由来(共役ジエン)の単位含有量を有するジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。

【0029】

好ましくは、高不飽和タイプの少なくとも1種のジエンエラストマー、特に、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、ポリブタジエン(BR)、ブタジエンコポリマー、イソプレ
ンコポリマーおよびこれらエラストマーの混合物からなるジエンエラストマーを使用する。そのようなコポリマーは、さらに好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)およびそのようなコポリマーの混合物からなる群から選択する。

【0030】

上記ジエンエラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、序列または微細序列エラストマーであり得、分散液中または溶液中で調製し得る；これらのエラストマーは、カップリング剤および/または星型枝分れ剤(star branching agent)或いは官能化剤によってカップリングし得および/または星型枝分れ化し得或いは官能化し得る。

【0031】

以下は、好ましく適している：ポリブタジエン、特に、4%と80%の間の1,2 単位含有量(モル%)を有するポリブタジエンまたは80%よりも多いシス 1,4 単位含有量を有するポリブタジエン；ポリイソブレン；ブタジエン/スチレンコポリマー、特に、5質量%と50質量%の間、特に20質量%と40質量%の間のスチレン含有量、4%と65%の間のブタジエン成分1,2 結合含有量および20%と80%の間のトランス 1,4 結合含有量を有するコポリマー；ブタジエン/イソブレンコポリマー、特に、5質量%と90質量%の間のイソブレン含有量および - 40 ~ - 80 のガラス転移温度を有するコポリマー；または、イソブレン/スチレンコポリマー、特に、5質量%と50質量%の間のスチレン含有量および - 25 と - 50 の間のTgを有するコポリマー。

【 0 0 3 2 】

ブタジエン/スチレン/イソブレンコポリマーの場合は、5質量%と50質量%の間、特に10質量%と40質量%の間のスチレン含有量、15質量%と60質量%の間、特に20質量%と50質量%の間のイソブレン含有量、5質量%と50質量%の間、特に20質量%と40質量%の間のブタジエン含有量、4%と85%の間のブタジエン成分1,2 単位含有量、6%と80%の間のブタジエン成分トランス 1,4 単位含有量、5%と70%の間のイソブレン成分1,2 +3,4 単位含有量および10%と50%の間のイソブレン成分トランス 1,4 単位含有量を有するコポリマー、さらに一般的には、-20 と -70 の間のTgを有する任意のブタジエン/スチレン/イソブレンコポリマーが特に適している。

【 0 0 3 3 】

この特許出願において説明している熱可塑性ポリマーおよびジエンエラストマーのTgは、例えば、また、他で特に断らない限り、1999年の規格ASTM D3418に従い、DSC (示差走査熱量測定法)によって既知の方法で測定する。

【 0 0 3 4 】

本発明の複合補強材において使用するジエンエラストマーの第2の本質的特徴は、ジエンエラストマーが官能化されており、エポキシド、カルボキシル、酸無水物または酸エステル基もしくは官能基から選ばれる官能基を担持することである。

【 0 0 3 5 】

そのような官能化ジエンエラストマーおよびその調製方法は、当業者にとって周知であって、商業的に入手可能である。カルボキシル基を担持するジエンエラストマーは、例えば、例えば、WO 01/92402号またはUS 6 815 473号、WO2004/096865号またはUS 7 312 264号に記載されている；エポキシ基を担持するジエンエラストマーは、例えば、US 2003/12 0007号またはEP 0 763 564号、US 6 903 165号またはEP 1 403 287号に記載されている。

【 0 0 3 6 】

好ましくは、上記官能基は、エポキシド基である、即ち、上記ジエンエラストマーは、エポキシ化ジエンエラストマーである。さらにより好ましくは、エポキシ化ジエンエラストマーは、エポキシ化天然ゴム(NR)、エポキシ化合成ポリイソブレン(IR)、エポキシ化ポリブタジエン(BR) (好ましくは90%よりも多いシス 1,4 結合含有量を有する)、エポキシ化ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)およびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれる。

【 0 0 3 7 】

エポキシ化天然ゴム (“ENR”と略記する)は、例えば、天然ゴムのエポキシ化によって、例えば、クロロヒドリンまたはプロモヒドリンに基づく方法或いは過酸化水素、アルキルヒドロペルオキシドまたは過酸(過酢酸または過ギ酸のような)に基づく方法によって、既知の方法で得ることができる；そのようなENRは、例えば、Guthrie Polymer社から品名 “ENR-25” および “ENR-50 (それぞれ、25%および50%のエポキシ化度)”として販売されている。また、エポキシ化BRも、それ自体周知であって、例えば、Sartomer社から、品名 “Poly Bd” (例えば、“Poly Bd 605E”)として販売されている。エポキシ化SBRは、当業者にとって周知のエポキシ化法によって調製し得る。

【 0 0 3 8 】

上記の官能化ジエンエラストマーの官能化、特に、エポキシ化の度合(モル%)は、本発明の特定の実施態様に従って大幅に、好ましくは5%~60%の範囲内で変動し得る。エポキシ化度が5%よりも低い場合、目標とする技術的効果が不十分であるリスクが存在し、一方、60%よりも高いと、ポリマーの分子量が大きく低下する。これらの全ての理由により、官能化、エポキシ化、特に、エポキシ化の度合は、さらに好ましくは、10%~50%の範囲内である。

【 0 0 3 9 】

上記のエポキシ化ジエンエラストマーは、知られている通り、周囲温度(20)において固体である；用語 “固体” とは、遅くとも24時間後に、単に重力の作用下に、周囲温度(20)において、その固体が存在している容器の形状を最終的にとる能力を有していない任

10

20

30

40

50

意の物質を意味するものと理解されたい。

【0040】

特に液体タイプのエラストマーとは対照的に、これらの固体エラストマーは、極めて高い粘度に特徴を有する：100 で測定した、ML (1+4)で示す生状態(即ち、未架橋状態)の固体エラストマーのムーニー粘度は、好ましくは20よりも高く、より好ましくは30よりも高く、特に30と130の間である。この測定においては、規格ASTM D1646 (1999年)に記載されているような振動稠度計を使用する。測定は、以下の原理に従って実施する：生状態(即ち、硬化前)において分析するサンプルを、所定温度(例えば、100)に加熱した円筒状チャンパー内で成型(成形)する。1分間予熱した後、ローターが試験標本内で2回転/分にて回転し、この運動を維持するための仕事トルクを、4分間の回転後に測定する。ムーニー粘度(ML 1+4)は、“ムーニー単位”で表す(MU、1MU = 0.83ニュートン・メートル)。

10

【0041】

上記ポリマー組成物は、上記の熱可塑性ポリマーと上記官能化ジエンエラストマーとの組合せにおいて、少なくとも1種のポリ(p-フェニレンエーテル)(またはポリ(1,4-フェニレンエーテル))ポリマー(略称“PPE”で示す)を含むという他の本質的特徴を有する。

【0042】

PPE熱可塑性ポリマーは、当業者等にとって周知である；これらポリマーは、周囲温度(20)で固体である樹脂である。好ましくは、本発明において使用する上記PPEは、150よりも高い、より好ましくは180よりも高いガラス転移温度(以下、 T_g で示す)を有する。その数平均分子量(M_n)に関しては、この分子量は、好ましくは5000g/モルと100000g/モルの間である。

20

【0043】

本発明の複合補強材において使用し得るPPEポリマーの非限定的な例としては、特に、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-コ-2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジラウリル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(1,6-ジエトキシ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メトキシ-6-エトキシ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-ステアリルオキシ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エトキシ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジブromo-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(3-ブromo-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、これらそれぞれのコポリマー、並びにこれらのホモポリマーまたはコポリマーの混合物からなる群から選ばれるポリマーを挙げることができる。

30

【0044】

1つの特定の好ましい実施態様によれば、使用するPPEは、ポリフェニレンオキシド(または短縮してPPO)としても知られているポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。そのような商業的に入手可能なPPE即ちPPOポリマーは、例えば、Asahi Kasei社からの品名“Xyron S202”を有するPPE類またはSabic社からの品名“Noryl SA120”を有するPPE類である。

40

【0045】

PPEの数平均分子量(M_n)は、SEC(サイズ排除クロマトグラフィー)により、既知の方法で測定する。試験標本を、前以って、約1g/lの濃度でテトラヒドロフラン中に溶解し、その後、溶液を、0.45 μ mの有孔度を有するフィルター上で、注入前に濾過する。使用する装置は、Waters Allianceクロマトグラフィー系である。溶出溶媒はテトラヒドロフラン

50

であり、流量は0.7ml/分であり、系の温度は35℃であり、分析時間は90分である。商標名 Styragel (HMW7カラム、HMW6Eカラムおよび2本のHT6Eカラム)による直列4本のWatersカラムセットを使用する。ポリマーサンプル溶液の注入容量は、100μlである。検出器は、Waters 2410示差屈折計であり、クロマトグラフデータを処理するその関連ソフトウェアは、Waters Millenniumシステムである。算出した平均分子量を、ポリスチレン標準によって得られた校正曲線と対比する。

【0046】

上記の3つの構成成分(熱可塑性ポリマー、PPEおよび官能化ジエンエラストマー)は、それら自体単独において、本発明の複合補強材に、天然ゴムのような不飽和ゴムに対する極めて高い接着特性を付与するのに十分であるが、ある種の通常の添加剤、例えば、着色剤、充填剤、可塑剤、粘着付与剤、酸化防止剤または他の安定剤、イオウのような架橋または加硫系および促進剤を、必要に応じて、上記のポリマー組成物に添加し得る。

【0047】

添付図面1は、本発明に従う複合補強材の第1の例を、断面において極めて略図的に示している(特定の縮尺に従っていない)。R1で示すこの複合補強材は、例えば炭素鋼製の比較的大直径(例えば、0.10mmと0.50mmの間)を有する単一フィラメントまたはモノフィラメントからなる補強用スレッド(10)からなり、スレッド(10)は、例えばポリアミドまたはポリエステルから製造した正のTgを有する熱可塑性ポリマー、PPOのようなPPE、および、例えば、官能化タイプのジエンエラストマー、例えば、BR、SBRまたはNRを含む層(11)によって被覆されている；この層の最小厚は、図1にEmで示している。

【0048】

図2は、本発明に従う複合補強材の第2の例を、断面において略図的に示している。R2で示すこの複合補強材は、例えば、炭素鋼製の一緒に撚り合せたまたはケーブル被覆した比較的大直径(例えば、0.10mmと0.50mmの間)を有する2本の単一フィラメントまたはモノフィラメント(20a、20b)から実際になる補強用スレッド(20)からなっている。補強用スレッド(20)は、最小厚Emを有し、例えばポリアミドまたはポリエステルから製造した正のTg (Tg₁)を有する熱可塑性ポリマー、PPOのようなPPE、および、例えば、SBR、BRまたはNRタイプのエポキシ化ジエンエラストマーを含む層(21)で被覆されている。

【0049】

図3は、本発明に従う複合補強材のもう1つの例を、断面において略図的に示している。R3で示すこの複合補強材は、各々が、例えば炭素製の一緒に撚り合せたまたはケーブル被覆した比較的大直径(例えば、0.10mmと0.50mmの間)を有する2本のモノフィラメント(30a、30b)からなる3本の補強用スレッド(30)からなっている；例えば、上記3本の整列させた補強用スレッド(30)によって形成されたアセンブリは、例えばポリアミドまたはポリエステルから製造した正のTg (Tg₁)を有する熱可塑性ポリマー、PPOのようなPPE、および官能化、特にエポキシ化された、例えばBR、SBRまたはNRタイプのジエンエラストマーを含む層(31)によって被覆されている。

【0050】

図4は、本発明に従う複合補強材のもう1つの例を、これも断面において略図的に示している。この複合補強材R4は、中心スレッドまたはコアスレッド(41a)と該中心スレッドの周りにらせん状に一緒に巻付けている同じ直径を有する6本のフィラメント(41b)とを有する1本+6本構成のスチールコードからなる補強用スレッド(40)を含む。この補強用コードまたはスレッド(40)は、ポリアミド、PPOのようなPPE、および官能化ジエンエラストマー、例えば、エポキシ化BR、SBRまたはNRを含むポリマー組成物の層(42)で被覆されている。

【0051】

例えば、上記図1～4において略図的に示している複合補強材のような本発明に従う複合補強材においては、上記単数または複数の補強用スレッドを包囲するシースの最小厚Emは、本発明を実施するための特定の条件に応じて極めて広く変動し得る。上記最小厚Emは、好ましくは1μmと2mmの間、より好ましくは10μmと1mmの間である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

複数本の補強用スレッド(特に、複数本のコード)を使用する場合、上記コーティング層即ちシースは、例えば上記で説明した図1、2および4に示しているように、補強用スレッドの各々上に(特に、コードの各々上に)個々に付着させ得る(注：これらの補強用スレッドは、単一であっても或いは単一でなくてもよい)、或いは、例えば図3に示しているように、適切に配列させた、例えば、主方向に沿って整列させた複数本の補強用スレッド上に(特に複数本のコード上に)集合的に付着させてもよい。

【 0 0 5 3 】

本発明の複合補強材は、本質的な段階として、正のガラス転移温度を有する上記熱可塑性ポリマー、PPEおよびエポキシド、カルボキシル、酸無水物または酸エステル基から選ばれる官能基を担持する上記官能化ジエンエラストマーを少なくとも含む上記ポリマー組成物の層によって、上記補強用スレッドまたは各補強用スレッドを個々に被覆するか或いは複数本の補強用スレッドを集合的に被覆する段階を、少なくとも含む特定の方法に従って製造し得る。

この段階は、当業者にとって既知の方法で実施し得る；この段階は、例えば、上記補強用スレッドを、適切な温度に加熱した押出ヘッド内の適切な直径を有するダイに通すことからなる。

【 0 0 5 4 】

好ましい実施態様によれば、上記単数または複数の補強用スレッドを、押出ヘッドに通す前に、例えば、誘導加熱によってまたはIR放射によって予熱する。押出ヘッドから出た時点で、そのようにしてシーズした上記単数または複数の補強用スレッドを、その後、例えば空気または他の低温ガスによって或いは水浴に通すことによって十分に冷却して上記ポリマー層を固化させ、その後乾燥段階が続く。

そのようにして得られた本発明に従う複合補強材は、必要に応じて、押出加工から出た時点で直接またはその後冷却した後に、熱酸化処理に供し得る。

【 0 0 5 5 】

例えば、約1mmの総直径を有するシーズした補強用スレッドを得るには、約0.6mmの直径を有する補強用スレッド、例えば、一緒に撚り合せた直径0.3mmの2本の個々のモノフィラメントから単純になる金属コード(例えば、図2に示すような)を、ポリアミド、PPEおよびエポキシ化SBRから調製した組成物のほぼ0.4mmに等しい最大厚を有する層で、2本のダイを含む押出/シーズ処理ライン上において被覆する；第1ダイ(カウンターダイまたは上流ダイ)はほぼ0.65mmに等しい直径を有し、第2ダイ(または下流ダイ)はほぼ0.95mmに等しい直径を有し、両ダイはほぼ240 に加熱した押出ヘッド内に置かれている。ポリアミド、PPEおよびエポキシ化SBRから調製し、押出機内で240 の温度に加熱された混合物は、そのようにして、上記コードを、上記シーズ処理ヘッドにより、典型的には数十m/分に等しいスレッド前進速度で、典型的には数十g/分の押出ポンプ流量において被覆する。ポリアミド、PPEおよびエポキシ化SBRの混合は、同じ押出ヘッドにおいて、その場で実施することができる；その場合、上記3つの成分は、例えば、3つの異なる供給ホッパーによって導入する；もう1つの可能性ある実施例によれば、ポリアミド、PPEおよびエポキシ化SBRは、例えば顆粒形状の前以って製造した混合物の形で使用し得、その場合、単一の供給ホッパーで十分である。このシーズ処理から出た時点で、上記コードを、巻取りリールを乾燥用のオープン内に通す前に、冷却用の低温水を充たしたタンク内に浸漬し得る。

【 0 0 5 6 】

このシーズ操作の終了時に、例えば、シーズ処理ヘッドから出た時点で直接、上記複合補強材は、本発明の好ましい実施態様によれば、空気下での加熱処理(即ち、熱酸化処理)に、例えば、例えば長さ数メートルのトンネル炉に通して空気下での加熱処理(熱酸化処理)に供することによって供し得る。この処理温度は、例えば、必要に応じて数秒～数分の処理時間(例えば、10秒と10分の間の時間)において150 と300 の間である；処理時間が短いほど、温度は高いことおよび加熱処理は、明らかに、使用する熱可塑性材料の再溶

融またはさらなる過剰の軟化に至らないようにしなければならないことを理解されたい。

【0057】

そのようにして終わると、本発明の複合補強材は、有利には、例えば空気中で冷却して、上記複合補強材を最終巻取りリールに巻き取る間の望ましくない粘着問題を阻止するようにする。

【0058】

必要に応じて、当業者であれば、本発明を実施するための特定の条件に従う上記必要に応じての加熱処理の温度および時間を、特に製造する複合補強材の正確な性質に応じて、特に、上記処理を、個々に使用するモノフィラメント、複数本のモノフィラメントからなるコード或いはそのようなモノフィラメントの1群を含むコード或いはストリップのような、そのようなモノフィラメントまたはコードの集束物(group)のいずれに対して実施するのかに応じて、如何にして調整するは承知していることであろう。特に、当業者であれば、上記処理温度および処理時間を精査して、継続的な近似化により、本発明の特定の実施態様毎に最良の接着結果を得る操作条件について調査するという利益を有するであろう。

【0059】

上記で説明した本発明に従う方法の上記段階は、特にこの複合補強材を典型的には100よりも高い比較的高温においてその後で使用することを意図する場合に、上記補強材を三次元架橋させてそのシースの固有凝集力をさらに増進させる最終処理によって補完し得る。

【0060】

この架橋は、任意の既知の方法によって、例えば、イオンまたは電子衝撃のような物理的架橋方法によって、或いは化学的架橋方法によって、例えば、架橋剤を、上記ポリマー組成物中に、例えば上記ポリマー組成物を押出加工している間に導入することによって或いは加硫系(即ち、イオウベースの架橋系)をこの組成物に混入することによって実施し得る。

また、架橋は、本発明の複合補強材によって補強を意図するタイヤ(または、より一般的にはゴム物品)を硬化させる間にも、そのようなタイヤ(またはゴム物品)の構成ジエンゴム組成物中に存在し本発明の複合補強材と接触する固有の架橋系によって得ることができる。

【0061】

本発明の複合補強材は、直接、即ち、何らのさらなる接着系を必要としないで、例えばタイヤにおけるジエンゴムマトリックス用の補強要素として使用することができる。有利なことに、本発明の複合補強材は、全てのタイプの車両用の、特に、乗用車または重量車のような産業用車両用のタイヤを補強するのに使用し得る。

【0062】

1つの例として、添付図面5は、乗用車タイプの車両用の本発明に従うタイヤの半径断面を極めて略図的に示している(特定縮尺に従っていない)。

このタイヤ1は、クラウン補強材即ちベルト6によって補強されたクラウン2、2つの側壁3および2つのビード4を含み、これらのビード4の各々は、ビードワイヤー5によって補強されている。クラウン2は、トレッド(この略図には示していない)を搭載している。カーカス補強材7は、各ビード4内の2本のビードワイヤー5の周りに巻付けられており、この補強材7の上返し8は、例えば、タイヤ1の外側に向って位置しており、この場合、その車輪リム9上に取付けて示している。カーカス補強材7は、それ自体知られている通り、例えば繊維または金属の“ラジアル”コードによって補強されている少なくとも1枚のプライからなる、即ち、これらのコードは、實際上、互いに平行に配置されて一方のビードから他方のビードに延びて円周正中面(2つのビード4からの中間距離に位置しクラウン補強材6の中央を通るタイヤの回転軸に対して垂直の面)と80°と90°の間の角度をなしている。

【0063】

本発明のこのタイヤ 1 は、例えば、そのクラウンまたはカーカス補強材の少なくとも 1 つが本発明に従う複合補強材を含むという本質的な特徴を有する。本発明の可能性ある実施態様のもう 1 つの例によれば、その実施態様は、本発明に従う複合補強材からなり得るビードワイヤー 5 である。

【実施例】

【0064】

発明の実施例

試験 1：複合補強材の製造

最初に、本発明に従う複合補強材を、以下の方法で製造する。出発補強用スレッドは、10mmのらせんピッチで一緒に撚り合せた直径0.30mmの2本の個々のスレッドまたはモノフィラメントからなる1×2構造を有するタイヤ用のスチールコード(0.7質量%の炭素含有量を含む標準鋼)である。コード直径は0.6mmである。

【0065】

このコードを、ポリアミド6 (BASF社からのUltramid B33; ほぼ180 に等しいM.p.)、エポキシ化SBR (11%(モル)に等しいエポキシ化度; T_g - 40 ; 28%のスチレン、55%の1,4結合および17%の1,2結合)および最後のPPE (Asahi Kasei社からのXyron S202)の混合物で、押出/シーズ処理ラインにおいて、240 に加熱し且つ2本のダイ、即ち、直径0.63mmの上流ダイおよび直径0.92mmの下流ダイを含む押出ヘッドに通すことによって被覆する。ポリアミド6 (ほぼ42g/分のポンプ流量)、エポキシ化SBR (ほぼ12.6g/分の流量)およびPPE (ほぼ5.9g/分の流量) (ほぼ69/21/10のポリアミド/SBR/PPE質量比に従う)からなるポリマー混合物は、240 の温度に加熱され、そのようにして、60m/分の速度で前進する上記スレッド(HF発生器に通すことによってほぼ174 に予熱された)を被覆する。シーズ処理ヘッドを出た時点で、得られた複合補強材は、5 の水を充たした冷却用タンクに連続して浸漬して、そのシースを冷却し、その後、空気ノズルを使用して乾燥させる。

【0066】

上記で使用したポリアミドのガラス転移温度即ち T_{g1} は、ほぼ+45 に等しく、また、上記PPEのガラス転移温度即ち T_{g2} は、ほぼ+215 に等しい(例えば、以下の手順に従って測定した: Metter Toledo社からの822 2 DSC装置; ヘリウム雰囲気; 周囲温度(20)から100 に前以って加熱(20 /分)し、次いで、20 /分における-140 から+300 までのDSC曲線を最終記録する前に、-140 に急速冷却させたサンプル)。

【0067】

このシーズ処理の終了時に、これらの実施例においては、上記アッセンブリを、270 の温度に加熱した周囲雰囲気(空気)下のトンネル炉に3m/分を通すことによる約100秒間の加熱処理に供する。ポリマー組成物(ポリアミド、PPEおよび官能化ジエンエラストマー)の層でシーズされた出発スチールコードからなり、その接着特性が最適である本発明に従う複合補強材(図2に略図的に示しているような補強材R 2)は、そのようにして得られている。

【0068】

上記試験においては、上記加熱処理の最良の操作条件を決定するために、4通りの処理時間(50秒、100秒、200秒および400秒)における160 から280 までの温度走査を、前以って実施していた。

【0069】

試験 2：接着試験

その後、ゴムと上記で製造した複合補強材との結合の質を、上記補強材を加硫ゴム組成物(“加硫物”)から引き抜くのに要する力を測定する試験によって評価する。このゴム組成物は、天然ゴム、カーボンブラックおよび標準添加剤をベースとする、タイヤベルト金属プライのカレンダー加工において使用する通常の組成物である。

【0070】

加硫物は、200mm×4.5mmの寸法および3.5mmの厚さを有し、硬化前に互いに対して適用させた2枚のシートからなるゴムブロックである(その場合、得られたブロックの厚さは7

10

20

30

40

50

mmである)。このブロックの作製においては、複合補強材(合計で15本のストランド)を生状態の2枚のゴムシート間に等間隔で離して封じ込め、また、これらのシートのいずれかの側面において、その後の引張試験のために十分な長さを有する複合補強材端部をはみ出させる。その後、上記補強材を含むブロックを適切なモールド内に入れ、次いで、圧力下に硬化させる。硬化温度および硬化時間を、意図する試験条件に適應させ、また、当業者の裁量に委ねる：例えば、本例においては、ブロックを、16バールの圧力下に160 で15分間硬化させる。

【0071】

硬化終了時に、そのように加硫ブロックと15本の補強材からなる試験標本を適切な引張試験装置の顎の間に置いて、各補強材を個々にゴムから所定の速度および所定の温度(例えば、本例においては、それぞれ、50mm/分および25)において引っ張ることが可能なようにする。接着レベルは、補強材を試験標本から引抜くための“引抜き”力(F_{max} で示す)を測定することによって特性決定する(15回の引張試験に亘って平均値)。

10

【0072】

本発明の複合補強材は、RFL接着剤(またはあらゆる他の接着剤)を含んでいないという事実にもかかわらず、特に高く且つ予期に反した引抜き力 F_{max} を示すことが判明した；何故ならば、 F_{max} を、ポリアミド6で単純にシーズし且つ通常のRFL接着剤で結合させた対照複合補強材において測定した参照引抜き力と比較して、ほぼ70%増進させているからである。

【0073】

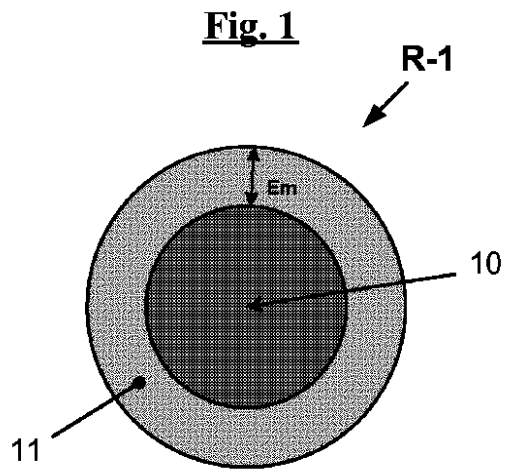
20

同じ条件下において、ポリアミド6(即ち、PPEまたはエポキシ化SBRなしの)で単純にシーズしたがRFL接着剤(またはあらゆる他の接着剤)を含んでいない対照複合補強材は、ゴムへの接着を示さなかった(事実上ゼロに等しい引抜き力)。

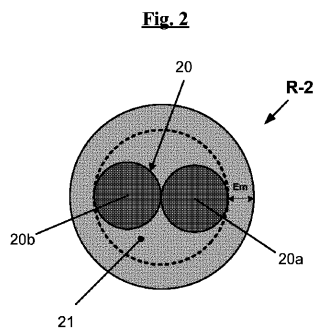
【0074】

結論として、本発明の複合補強材は、その自己接着特性により、得られた極めて高い接着レベルの点で、ポリアミドまたはポリエステルのような熱可塑性材料でシーズし、知られている通り、その後のゴムへの接着を確保するためにはRFLタイプの接着剤の使用を必要とする従来技術の複合補強材に対する特に有用な代替品を構成する。

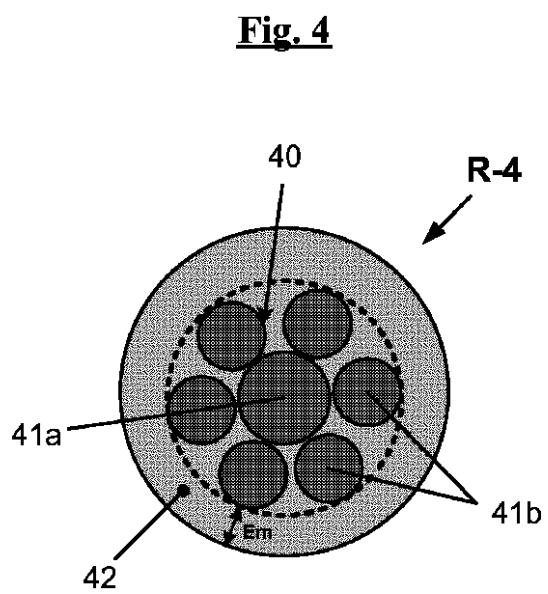
【図 1】



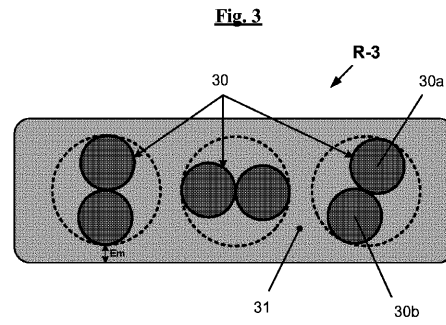
【図 2】



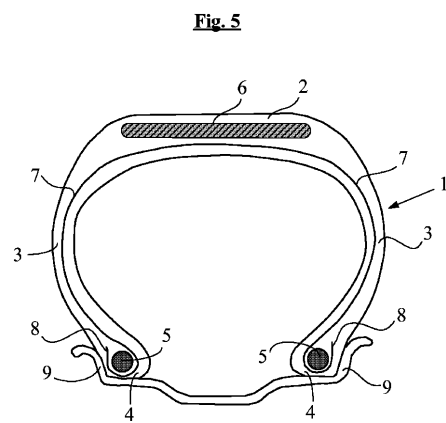
【図 4】



【図 3】



【図 5】



フロントページの続き

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100170944

弁理士 岩澤 朋之

(72)発明者 アバ ヴァンサン

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファク
チュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ
3 5

(72)発明者 リゴ セバスチャン

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファク
チュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ
3 5

(72)発明者 キュストデロ エマニュエル

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファク
チュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ
3 5

審査官 松岡 美和

(56)参考文献 特許第5 9 9 5 2 4 9 (J P , B 2)

特表2 0 1 3 - 5 0 1 0 8 3 (J P , A)

特表2 0 0 4 - 5 0 7 3 7 5 (J P , A)

特開2 0 1 0 - 2 5 5 8 2 9 (J P , A)

米国特許出願公開第2 0 0 9 / 0 0 6 5 1 1 7 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

D 0 7 B 1 / 0 0 - 1 / 2 2

B 6 0 C 1 / 0 0

B 6 0 C 9 / 0 0 - 9 / 3 0

B 6 0 C 1 5 / 0 0 - 1 5 / 0 6

D 0 2 G 3 / 4 8

C 0 8 L 1 0 1 / 0 0