



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I768823 B

(45) 公告日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：110112964

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 09 日

(51) Int. Cl. :

*C09J175/04 (2006.01)**C09J163/00 (2006.01)**C09J121/02 (2006.01)**C08G18/40 (2006.01)**D06M15/55 (2006.01)**D06M15/693 (2006.01)**B60C9/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2020/04/09

南韓

10-2020-0043566

2021/04/08

南韓

10-2021-0045707

(71) 申請人：南韓商可隆工業股份有限公司 (南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)

南韓

(72) 發明人：李成揆 LEE, SUNG GYU (KR)；鄭一 CHUNG, IL (KR)；全玉花 JEON, OK HWA

(KR)；李閔鎬 LEE, MIN HO (KR)

(74) 代理人：侯德銘；林彥丞

(56) 參考文獻：

CN 102414362A

CN 110520495A

KR 10-2006-0016536A

審查人員：楊淨淳

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 22 頁

(54) 名稱

用於輪胎簾線的黏著劑組成物、輪胎簾線及輪胎

(57) 摘要

本發明是關於一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物、一種由該黏著劑組成物形成的黏著層的輪胎簾線、以及一種包含該輪胎簾線的輪胎。根據本發明，提供一種用於輪胎簾線的環保黏著劑組成物，其不只能夠改善輪胎橡膠與輪胎簾線之間的黏著強度，還能夠改善輪胎簾線的強度。

This invention relates to an adhesive composition for a tire cord, a tire cord including an adhesive layer formed from the adhesive composition, and a tire including the tire cord. According to the present disclosure, an environment-friendly adhesive composition for a tire cord that can not only improve adhesive strength between tire rubber and a tire cord, but can also improve strength of a tire cord is provided.



I768823

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於輪胎簾線的黏著劑組成物、輪胎簾線及輪胎

【英文發明名稱】

ADHESIVE COMPOSITION FOR TIRE CORD, TIRE CORD, AND TIRE

【中文】

本發明是關於一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物、一種由該黏著劑組成物形成的黏著層的輪胎簾線、以及一種包含該輪胎簾線的輪胎。根據本發明，提供一種用於輪胎簾線的環保黏著劑組成物，其不只能夠改善輪胎橡膠與輪胎簾線之間的黏著強度，還能夠改善輪胎簾線的強度。

【英文】

This invention relates to an adhesive composition for a tire cord, a tire cord including an adhesive layer formed from the adhesive composition, and a tire including the tire cord. According to the present disclosure, an environment-friendly adhesive composition for a tire cord that can not only improve adhesive strength between tire rubber and a tire cord, but can also improve strength of a tire cord is provided.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

用於輪胎簾線的黏著劑組成物、輪胎簾線及輪胎

### 【英文發明名稱】

ADHESIVE COMPOSITION FOR TIRE CORD, TIRE CORD, AND TIRE

### 【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物、一種包含由該黏著劑組成物形成之黏著層的輪胎簾線、以及一種包含該輪胎簾線的輪胎。

### 【先前技術】

【0002】 為了加強橡膠結構的強度，使用了纖維增強材料。

【0003】 舉例來說，在橡膠輪胎中，可以使用聚酯纖維、聚醯胺纖維、芳香族聚醯胺纖維和聚乙烯醇纖維等作為增強材料。

【0004】 在某些情況下，取決於所述纖維，纖維與橡膠之間的黏著性不佳，因此，在纖維的表面上塗佈黏著劑，以輔助纖維與橡膠之間的黏著。

【0005】 舉例來說，為了改善用於輪胎簾線的原料簾線（raw cord）與輪胎橡膠之間的黏著強度，將黏著劑塗佈在聚酯纖維上。

【0006】 一般來說，在用於上述目的的黏著劑組成物中，包括包含間苯二酚-甲醛（resorcinol-formaldehyde，以下稱為「RF」）或其衍生成分的橡膠（或乳膠）。

【0007】 然而，因為RF樹脂對於人體和環境有害，它的使用被嚴格地限制。因此，對於不包含RF樹脂的黏著劑組成物的研究正在不斷進行中。

【0008】 黏著劑組成物可以藉由浸漬或噴塗設置在纖維增強材料上。不只黏著劑組成物應該具有適當的流動性，固體成分也應該均勻分散，以便取決於黏著劑組成物的性質改善效果可以被充分且均勻地展現出來。

【0009】 同時，雖然黏著劑組成物改善了纖維增強材料與輪胎橡膠之間的黏著強度，但纖維增強材料的剛性可能因為黏著劑組成物而受到改變。在纖維增強材料的剛性增加超過所需的情況下，纖維增強材料的強度可能降低，導致包含該纖維增強材料的輪胎的性質可能劣化。

**【發明內容】****[發明所欲解決之問題]**

**【0010】** 本發明的一個目的是提供一種用於輪胎簾線的環保黏著劑組成物，其不只能夠改善輪胎橡膠與輪胎簾線之間的黏著強度，還能夠改善輪胎簾線的強度。

**【0011】** 本發明的另一個目的是提供一種輪胎簾線，其具有高黏著強度和改善的強度。

**【0012】** 本發明的又一個目的是提供一種輪胎，其包括該輪胎簾線。

**[解決問題之技術手段]**

**【0013】** 以下，將詳細說明根據本發明實施例之用於輪胎簾線的黏著劑組成物、輪胎簾線及輪胎。

**【0014】** 本說明書中的技術術語只用於陳述具體實施例，它們並未意圖限制本發明，除非對於它們有特別陳述。

**【0015】** 單數的表達包含其複數的表達，除非有明確地聲明或者從上下文可明顯得知並無此種意圖。

**【0016】** 如在此所使用的，術語「包括」或「具有」等意圖表明存在所實行之特徵、數量、步驟、結構元素或其組合，它們並未意圖排除存在或添加一或更多個其他特徵、數量、步驟、結構元素或其組合的可能性。

**【0017】** 根據發明人持續研究的結果，環氧樹脂與二醇化合物的反應產物相較於原本的環氧樹脂具有更大的分子尺寸，且分子中具有相對高的軟段比例。因此，包含該反應產物之用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以應用至任何纖維基材，以提供絕佳的黏著強度和適當的剛性，及使得實現改善的強度成為可能。

**【0018】** 根據本發明的一個實施例，提供一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物，包括：環氧樹脂與二醇化合物的反應產物；異氰酸酯化合物；乳膠；水分散性聚氨酯；胺化合物；以及溶劑。

**【0019】** 該用於輪胎簾線的黏著劑組成物不包含RF樹脂，因此，它不會導致環境汙染，並使得改善工作環境成為可能。

**【0020】** 在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中，包括環氧樹脂與二醇化合物的反應產物。

【0021】 環氧樹脂與二醇化合物的反應產物具有環氧官能基，因此改善了黏著劑組成物的反應性和黏著性。該反應產物在由該黏著劑組成物與下述的異氰酸酯化合物一起形成的黏著層（或塗層）中形成三維網狀結構，因此改善了黏著強度和穩定性。

【0022】 特別是，環氧樹脂與二醇化合物的反應產物相較於原本的環氧樹脂具有大的分子尺寸，但分子中具有相對高的軟段比例。因此，該反應產物允許將該黏著劑組成物施加至任何纖維基材，以展現絕佳的黏著強度和適當的剛性。

【0023】 在此，軟段意指包含從二醇化合物引入到反應產物分子中的碳-碳鏈的鏈段。硬段意指由環氧官能基與下述的異氰酸酯化合物形成的鏈段。

【0024】 應用了分子中具有相對高的硬段比例的環氧樹脂的纖維增強材料可能展現過度的剛性，因此導致輪胎簾線強度的劣化。

【0025】 根據一個示例，反應產物可以由環氧樹脂與二醇化合物以1：0.1至1：5的重量比進行反應獲得。

【0026】 較佳地，反應產物可以由環氧樹脂與二醇化合物以1：0.1或更高、或1：0.5或更高，並且是1：5.0或更低、或1：4.5或更低、或1：4.0或更低、或1：3.5或更低、或1：3.0或更低的重量比進行反應獲得。

【0027】 具體來說，反應產物可以由環氧樹脂與二醇化合物以1：0.1至1：5.0、或1：0.1至1：4.5、或1：0.1至1：4.0、或1：0.1至1：3.5、或1：0.1至1：3.0、或1：0.5至1：5.0、或1：0.5至1：4.5、或1：0.5至1：4.0、或1：0.5至1：3.5、或1：0.5至1：3.0的重量比進行反應獲得。

【0028】 為了使反應產物在分子中具有高的軟段比例，較佳基於環氧樹脂以1：0.1或更高的重量比使用二醇化合物。

【0029】 然而，如果二醇化合物過量使用，則反應產物的環氧當量可能降低，且因此，黏著劑組成物的黏著性可能劣化。並且，如果二醇化合物過量使用，則反應產物的分子量可能過度增加，且因此，黏著劑組成物的黏著性可能劣化。因此，較佳基於環氧樹脂以1：5.0或更低的重量比使用二醇化合物。

【0030】 較佳地，環氧樹脂與二醇化合物的反應產物的重量平均分子量（Mw）是700至1200 g/mol、或700至1150 g/mol、或730至1150 g/mol。

【0031】 如在此所使用的，重量平均分子量意指由GPC方法測量到之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。在測量由GPC方法測量到之聚苯乙烯換算的重量平均分子量的過程中，可以使用公知的分析設備、諸如折射率偵檢器的偵檢器和分析管柱，並可以應用常用的溫度條件、溶劑和流速。

【0032】 作為測量條件的具體示例，將諸如聚氨酯樹脂的聚合物樹脂溶解在四氫呋喃（THF）中至 1.0 (w/w)%（大約0.5 (w/w)%，基於固體含量）的濃度，並使用孔徑是0.45  $\mu\text{m}$ 的針筒過濾器過濾，然後將20  $\mu\text{l}$ 的溶液引入到GPC中。並且，使用四氫呋喃（THF）並將其以1.0 mL/min的流速引入，以作為GPC的流動相，並且，串聯一個Agilent PLgel 5  $\mu\text{m}$  Guard保護管柱（7.5 x 50 mm）和兩個Agilent PLgel 5  $\mu\text{m}$  Mixed D管柱（7.5 x 300 mm），以作為管柱，並且，使用Agilent 1260 Infinity II系統RI偵檢器作為偵檢器，測量溫度是40°C。

【0033】 藉由將各種不同分子量的聚苯乙烯以0.1 (w/w)%的濃度溶解在四氫呋喃所製備的聚苯乙烯標準樣品（STD A、STD B、STD C、STD D）以孔徑是0.45  $\mu\text{m}$ 的針筒過濾器進行過濾，並引入到GPC中，從而形成可以用於計算聚合物的重量平均分子量（Mw）的校準曲線。

STD A (Mp) : 791,000 / 27,810 / 945

STD B (Mp) : 282,000 / 10,700 / 580

STD C (Mp) : 126,000 / 4430 / 370

STD D (Mp) : 51,200 / 1920 / 162

【0034】 根據一個示例，環氧樹脂與二醇化合物的反應產物可以以0.5至10.0 wt%的含量包含在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中。

【0035】 較佳地，基於黏著劑組成物的總重量，反應產物的含量可以是0.5 wt%或更高、或1.0 wt%或更高，並且是10.0 wt%或更低、或5.0 wt%或更低、或4.5 wt%或更低、或4.0 wt%或更低、或3.5 wt%或更低、或3.0 wt%或更低。

【0036】 具體來說，基於黏著劑組成物的總重量，反應產物的含量可以是0.5至10.0 wt%、或0.5至5.0 wt%、或0.5至4.5 wt%、或0.5至4.0 wt%、或0.5至3.5 wt%、或0.5至3.0 wt%、或1.0至10.0 wt%、或1.0至5.0 wt%、或1.0至4.5 wt%、或1.0至4.0 wt%、或1.0至3.5 wt%、或1.0至3.0 wt%。

【0037】 為了防止黏著劑組成物的反應性和交聯度降低，較佳地，基於黏著劑組成物的總重量，反應產物的含量是0.5wt%或更高。

【0038】 然而，如果反應產物過量使用，則由於過度的反應性，黏著劑組成物的固化程度可能增加，因此，由黏著劑組成物形成的黏著層的黏著強度可能劣化。因此，較佳地，基於黏著劑組成物的總重量，反應產物的含量是10.0 wt%或更低。

【0039】 環氧樹脂的種類並未特別受限，可以使用本發明所屬技術領域中常用的環氧樹脂。

【0040】 作為非限制性的示例，環氧樹脂可以包含選自由雙酚系環氧樹脂、酚醛系環氧樹脂和噁唑啉酮（oxazolidone）系環氧樹脂所組成的群組的一者或更多者。雙酚系環氧樹脂可以是雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂等。酚醛系環氧樹脂可以是酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂等。並且，可以使用市售的環氧樹脂，例如來自NAGASE的EX614B、來自可隆（Kolon）的KETL6000、來自Ipox Chemical的CL16、來自Raschig的GE500等，作為環氧樹脂。

【0041】 考慮到黏著劑組成物的反應性和黏著性質等，環氧樹脂的環氧當量可以是120至600。

【0042】 可以較佳使用碳數為3至8之線型或分枝的脂族二醇化合物作為二醇化合物。

【0043】 作為非限制性的示例，二醇化合物可以包括選自由1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇和1,6-己二醇所組成的群組的一者或更多者。

【0044】 同時，在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中，包括異氰酸酯化合物。

【0045】 異氰酸酯化合物作用為交聯劑。

【0046】 異氰酸酯化合物與所述反應產物反應，以在由黏著劑組成物形成的黏著層（塗層）中形成三維網狀結構，從而改善黏著層（或塗層）的黏著強度和穩定性。

【0047】 異氰酸酯化合物可以是具有苯基的異氰酸酯化合物。具體來說，異氰酸酯化合物可以包括選自由亞甲基二苯基二異氰酸酯（MDI）、甲苯基二異氰酸酯（TDI）和六亞甲基二異氰酸酯（HDI）所組成的群組的一者或更多者。

【0048】 並且，可以使用封端異氰酸酯作為異氰酸酯化合物。封端異氰酸酯化合物可以由將已知的封端劑添加到多異氰酸酯（polyisocyanate）化合物中的反應來製備。

【0049】 可以使用以下物質作為這類封端劑：酚，例如苯酚、苯硫酚、氯苯酚、甲酚、間苯二酚、對二級丁苯酚、對三級丁苯酚、對二級戊苯酚、對辛苯酚和對壬苯酚；二級或三級醇，例如異丙醇、三級丁醇等；芳香族二級胺，例如二苯胺、二甲苯胺等；醯亞胺，例如鄰苯二甲酸；內醯胺，例如 $\delta$ -戊內醯胺等；己內醯胺，例如 $\epsilon$ -己內醯胺；活性亞甲基化合物，例如丙二酸二烷基酯、乙醯丙酮、乙醯乙酸烷基酯等；肟（oxime），例如丙酮肟、甲基乙基酮肟、環己酮肟等；以及諸如3-羥基吡啶的鹼性含氮化合物、酸性亞硫酸鈉等。

【0050】 更具體地說，可以使用市售的水分散性封端產品，例如來自EMS的IL-6、來自MEISEI Chemical的DM-6500等，作為異氰酸酯。

【0051】 根據一個示例，異氰酸酯化合物可以以1.0至20.0 wt%的含量包含在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中。

【0052】 較佳地，基於黏著劑組成物的總重量，異氰酸酯化合物的含量可以是1.0 wt%或更高、或2.0 wt%或更高、或3.0 wt%或更高，並且是20.0 wt%或更低、或18.0 wt%或更低、或16.0 wt%或更低、或15.0 wt%或更低、或14.0 wt%或更低、或12.0 wt%或更低、或10.0 wt%或更低。

【0053】 具體來說，基於黏著劑組成物的總重量，異氰酸酯化合物的含量可以是1.0至20.0 wt%、或1.0至18.0 wt%、或1.0至16.0 wt%、或1.0至14.0 wt%、或1.0至12.0 wt%、或1.0至10.0 wt%、或2.0至20.0 wt%、或2.0至18.0 wt%、或2.0至16.0 wt%、或2.0至14.0 wt%、或2.0至12.0 wt%、或2.0至10.0 wt%、或3.0至20.0 wt%、或3.0至18.0 wt%、或3.0至16.0 wt%、或3.0至14.0 wt%、或3.0至12.0 wt%、或3.0至10.0 wt%。

【0054】 較佳地，基於黏著劑組成物的總重量，異氰酸酯化合物的含量是1.0 wt%或更高，以便在由黏著劑組成物形成的黏著層中進行充分的交聯。

【0055】 然而，如果異氰酸酯化合物過量使用，則由於過度的交聯反應，黏著層的固化程度可能增加，且輪胎簾線的疲勞可能增加。因此，較佳地，基於黏著劑組成物的總重量，異氰酸酯化合物的含量是20.0 wt%或更低。

【0056】 同時，在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中，包括乳膠。

【0057】 乳膠是黏著劑成分，並為由黏著劑組成物形成的黏著層提供黏著強度。特別是，乳膠改善了黏著層與橡膠組成物之間的親和力和黏著強度。

【0058】 乳膠可以包含選自由乙烯吡啶-苯乙烯-丁二烯系共聚物乳膠及其改質乳膠、苯乙烯-丁二烯乳膠及其改質乳膠、天然橡膠乳膠、丙烯酸酯共聚物乳膠、丁基橡膠乳膠和氯丁二烯橡膠乳膠所組成的群組的一者或更多者。

【0059】 較佳地，可以使用藉由將與用於輪胎的橡膠組成物中所使用者相同種類的橡膠成分分散在水或有機溶劑所製備而成的乳膠，作為乳膠。

【0060】 作為非限制性的示例，可以使用市售的產品，例如來自Denaka的LM-60、來自APCOTEX的VP-150、來自Nippon A&L的VB-1099、來自Closlen的5218和0653等，作為乳膠。

【0061】 根據一個示例，乳膠可以以1.0至30.0 wt%的含量包含在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中。

【0062】 較佳地，基於黏著劑組成物的總重量，乳膠的含量可以是1.0 wt%或更高、或5.0 wt%或更高、或10.0 wt%或更高，並且是30.0 wt%或更低、或25.0 wt%或更低、或20.0 wt%或更低、或16.0 wt%或更低。

【0063】 具體來說，基於黏著劑組成物的總重量，乳膠的含量可以是1.0至30.0 wt%、或1.0至25.0 wt%、或1.0至20.0 wt%、或1.0至16.0 wt%、或5.0至30.0 wt%、或5.0至25.0 wt%、或5.0至20.0 wt%、或5.0至16.0 wt%、或10.0至30.0 wt%、或10.0至25.0 wt%、或10.0至20.0 wt%、或10.0至16.0 wt%。

【0064】 較佳地，基於黏著劑組成物的總重量，乳膠的含量是1.0 wt%或更高，以便可以在由黏著劑組成物形成的黏著層中展現充分的黏著強度和橡膠親和力。

【0065】 然而，如果乳膠過量使用，則由黏著劑組成物形成的黏著層不能夠固化，並可能變得非常黏，因此降低輪胎簾線的製造效率。因此，較佳地，基於黏著劑組成物的總重量，乳膠的含量是30.0 wt%或更低。

【0066】 同時，在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中，包括水分散性聚氨酯。

【0067】 一般來說，聚氨酯是在溶解於有機溶劑中的同時被製備和分散。然而，有機溶劑對於人體和環境有害，並具有起火的風險。因此，取代有機溶劑性聚氨酯，較佳可以使用作為水性聚氨酯的水分散性聚氨酯。

【0068】 特別是，水分散性聚氨酯保護或捕捉作為固化劑的胺化合物，因此允許由黏著劑組成物形成的黏著層穩定地固化。再者，水分散性聚氨酯對於橡膠具有絕佳的親和力，因此允許用於輪胎的橡膠組成物穩定地附著在黏著層上。並且，水分散性聚氨酯可以為黏著層提供絕佳的耐磨性和彈性。

【0069】 水分散性聚氨酯可以包含例如20至60 wt%的聚氨酯和40至80 wt%的水。

【0070】 聚氨酯是在分子中具有胺甲酸乙酯鍵的聚合物化合物，且一般來說，它可以由二異氰酸酯化合物與多元醇的反應來形成。

【0071】 水分散性聚氨酯可以包含選自由聚碳酸酯系胺甲酸乙酯、聚酯系胺甲酸乙酯、聚丙烯酸系胺甲酸乙酯、聚四亞甲基系胺甲酸乙酯、聚己內酯系胺甲酸乙酯、聚丙烯系胺甲酸乙酯和聚乙烯系胺甲酸乙酯所組成的群組的一者或更多者。

【0072】 根據一個示例，包含在水分散性聚氨酯中的聚氨酯的重量平均分子量（Mw）可以是250,000至350,000 g/mol。

【0073】 具體來說，聚氨酯的重量平均分子量（Mw）可以是250,000 g/mol或更高、或255,000 g/mol或更高、或260,000 g/mol或更高、或265,000 g/mol或更高、或270,000 g/mol或更高、或275,000 g/mol或更高、或280,000 g/mol或更高、或285,000 g/mol或更高、或290,000 g/mol或更高、或295,000 g/mol或更高、或300,000 g/mol或更高、或305,000 g/mol或更高。

【0074】 並且，聚氨酯的重量平均分子量（Mw）可以例如是350,00 g/mol或更低、或345,000 g/mol或更低、或340,000 g/mol或更低、或335,000 g/mol或更低、或330,000 g/mol或更低、或325,000 g/mol或更低、或320,000 g/mol或更低、或315,000 g/mol或更低、或310,000 g/mol或更低、或305,000 g/mol或更低、或300,000 g/mol或更低。

【0075】 在滿足上述聚氨酯的重量平均分子量（Mw）範圍的情況下，可以確保取決於水分散性聚氨酯的使用的黏著強度、耐磨性和彈性。

【0076】 水分散性聚氨酯的製備方法並未特別受限，只要滿足上述的重量平均分子量即可。舉例來說，水分散性聚氨酯可以由以中和劑對具有衍生自聚酯多元醇、二醇和二異氰酸酯的單元的預聚物進行中和，然後以蒸餾水攪拌來獲得。

【0077】 根據一個示例，水分散性聚氨酯可以以0.5至10.0 wt%的含量包含在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中。

【0078】 較佳地，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，水分散性聚氨酯的含量可以是0.5 wt%或更高、或1.0 wt%或更高、或1.5 wt%或更高，並且是10.0 wt%或更低、或8.0 wt%或更低、或5.0 wt%或更低。

【0079】 具體來說，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，水分散性聚氨酯的含量可以是0.5至10.0 wt%、或0.5至8.0 wt%、或0.5至8.0 wt%、或0.5至5.0 wt%、或1.0至10.0 wt%、或1.0至8.0 wt%、或1.0至8.0 wt%、或1.0至5.0 wt%、或1.5至10.0 wt%、或1.5至8.0 wt%、或1.5至8.0 wt%、或1.5至5.0 wt%。

【0080】 較佳地，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，水分散性聚氨酯的含量是0.5 wt%或更高，以便對於黏著強度的改善可以展現出來。

【0081】 然而，如果水分散性聚氨酯過量使用，則由黏著劑組成物形成的黏著層不能夠固化，並可能變得非常黏，因此劣化了黏著層的黏著強度和耐久性。因此，較佳地，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，水分散性聚氨酯的含量是10.0 wt%或更低。

【0082】 同時，在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中，包括胺化合物。

【0083】 胺化合物作用為固化劑。藉由胺化合物，可以達成或加速黏著劑組成物的固化，從而由黏著劑組成物形成穩定的黏著層。

【0084】 胺化合物的種類並未特別受限，可以使用已知可用的胺化合物作為固化劑。舉例來說，胺化合物可以包含選自由脂族胺和脂環胺所組成的群組的一者或更多者。

【0085】 作為非限制性的示例，可以使用市售產品，例如來自DAEJUNG的哌啶（Piperazine）、來自Kukdo Chemical的G640、來自Huntsman的HK511等，作為胺化合物。

【0086】 根據一個示例，胺化合物可以以0.1至10.0 wt%的含量包含在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中。

【0087】 較佳地，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，胺化合物的含量可以是0.1 wt%或更高、或0.2 wt%或更高、或0.3 wt%或更高，並且是10.0 wt%或更低、或5.0 wt%或更低、或3.0 wt%或更低、或2.5 wt%或更低、或2.0 wt%或更低、或1.5 wt%或更低、或1.0 wt%或更低。

【0088】 具體來說，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，胺化合物的含量可以是0.1至10.0 wt%、或0.1至5.0 wt%、或0.1至3.0 wt%、或0.1至2.5

wt%、或0.1至2.0 wt%、或0.1至1.5 wt%、或0.1至1.0 wt%、0.2至10.0 wt%、或0.2至5.0 wt%、或0.2至3.0 wt%、或0.2至2.5 wt%、或0.2至2.0 wt%、或0.2至1.5 wt%、或0.2至1.0 wt%、0.3至10.0 wt%、或0.3至5.0 wt%、或0.3至3.0 wt%、或0.3至2.5 wt%、或0.3至2.0 wt%、或0.3至1.5 wt%、或0.3至1.0 wt%。

【0089】 較佳地，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，胺化合物的含量是0.1 wt%或更高，以便可以充分地達成黏著劑組成物的固化。

【0090】 然而，如果胺化合物過量使用，則由於過度的固化，由黏著劑組成物形成的黏著層的黏著強度可能劣化。因此，較佳地，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，胺化合物的含量是10.0 wt%或更低。

【0091】 同時，在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中，包括溶劑。

【0092】 較佳地，可以使用水（H<sub>2</sub>O）作為溶劑。

【0093】 更佳地，可以使用去礦質水、蒸餾水等作為溶劑。

【0094】 根據一個示例，溶劑以60.0至85.0 wt%的含量包含在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中。

【0095】 較佳地，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，溶劑的含量可以是60.0 wt%或更高、或65.0 wt%或更高、或70.0 wt%或更高，並且是85.0 wt%或更低、或80.0 wt%或更低。

【0096】 具體來說，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，溶劑的含量可以是60.0至85.0 wt%、或60.0至80.0 wt%、或65.0至85.0 wt%、或65.0至80.0 wt%、或70.0至85.0 wt%、或70.0至80.0 wt%、或70.0至75.0 wt%、或65.0至70.0 wt%。

【0097】 較佳地，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，溶劑的含量是60.0 wt%或更高，以確保固體成分的混合和分散性。

【0098】 然而，如果溶劑過量使用，則可能難以由黏著劑組成物形成黏著層，並可能花費長時間來乾燥。因此，較佳地，基於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的總重量，溶劑的含量是85.0 wt%或更低。

【0099】 作為一個示例，水在總組成物中的含量可以指混合作為溶劑的水的含量。

【0100】 作為另一個示例，水在總組成物中的含量可以指混合作為溶劑的水的含量，以及混合在諸如水分散性聚氨酯的其他成分中的水的含量。

【0101】 此外，用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以更包括常用的添加物，例如擴鏈劑、分散劑、熱穩定劑等。

【0102】 對於用於輪胎簾線的黏著劑組成物，使用烏氏黏度計在25°C測量到的相對黏度可以是2.0至3.0。較佳地，對於用於輪胎簾線的黏著劑組成物，使用烏氏黏度計在25°C測量到的相對黏度可以是2.00或更高、或2.20或更高，並且是3.00或更低、或2.85或更低、或2.80或更低、或2.77或更低、或2.75或更低、或2.70或更低。

【0103】 具體來說，對於用於輪胎簾線的黏著劑組成物，使用烏氏黏度計在25°C測量到的相對黏度可以是2.00至3.00、或2.00至2.85、或2.00至2.80、或2.00至2.77、或2.00至2.75、或2.00至2.70、或2.20至3.00、或2.20至2.85、或2.20至2.80、或2.20至2.77、或2.20至2.75、或2.20至2.70。

【0104】 藉由滿足上述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物的黏度範圍，在製造輪胎簾線時，可以確保適當的吸附率（pick rate），可以改善加工性和生產力，並可以提供絕佳的黏著強度。

【0105】 同時，根據本發明的另一個實施例，提供一種輪胎簾線，包括：纖維基材；以及黏著層，形成在纖維基材上，並由上述說明的用於輪胎簾線的黏著劑組成物所形成。

【0106】 對於用於輪胎簾線的黏著劑組成物的細節，適用上述說明。

【0107】 用於輪胎簾線的黏著劑組成物不包含RF樹脂或其衍生成分，因此是環保的。特別是，用於輪胎簾線的黏著劑組成物不只能夠改善輪胎橡膠與輪胎簾線之間的黏著強度，還能夠改善輪胎簾線的強度。

【0108】 可以使用本發明所屬技術領域中常用作輪胎簾線者作為纖維基材，其並未特別受限。

【0109】 舉例來說，纖維基材可以是包括聚酯纖維的原料簾線。

【0110】 黏著層可以藉由將纖維基材浸漬在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中，或將用於輪胎簾線的黏著劑組成物噴塗到纖維基材來形成。

【0111】 黏著層可以以適當的厚度形成，使得輪胎橡膠與輪胎簾線之間的黏著強度可以在不妨礙纖維基材的性質的情況下受到改善。

【0112】 在製造輪胎簾線時，在一般範圍內，在纖維基材上設置用於輪胎簾線的黏著劑組成物的方法、乾燥和固化條件等，可以根據需要改變。

【0113】 根據一個示例，製備輪胎簾線的方法可以包括：第一塗佈步驟，其中，將纖維基材浸漬在第一塗佈溶液中並乾燥，以在纖維基材上形成第一塗層；以及第二塗佈步驟，其中，將經過第一塗佈的纖維基材浸漬在第二塗佈溶液中並乾燥，以在第一塗層上形成第二塗層。

【0114】 第一塗佈溶液包含環氧樹脂與二醇化合物的反應產物及異氰酸酯。由第一塗佈溶液形成的第一塗層為纖維基材提供黏著官能基。

【0115】 將已由第一塗佈溶液處理過的纖維基材在100至160°C的溫度進行熱處理30至150秒，接著乾燥。從而，在纖維基材上形成第一塗層。隨後，將纖維基材在200至260°C的溫度進行熱處理30至150秒，接著固化。藉由熱處理，第一塗層可以穩定地形成在纖維基材上。

【0116】 第二塗佈溶液是上述說明之用於輪胎簾線的黏著劑組成物。

【0117】 將經過第一塗佈的纖維基材浸漬在第二塗佈溶液中，並在100至160°C的溫度進行熱處理30至150秒，接著乾燥。從而，在第一塗層上形成第二塗層。隨後，將纖維基材在200至260°C的溫度進行熱處理30至150秒，接著固化。藉由熱處理，第二塗層可以穩定地形成在第一塗層上。

【0118】 同時，根據本發明的又一個實施例，提供一種輪胎，其包括上述說明的輪胎簾線。

【0119】 除了包含上述說明的輪胎簾線之外，所述輪胎可以具有一般的構造。

【0120】 舉例來說，所述輪胎可以包括：胎面部；一對胎肩部，分別延伸到圍繞胎面部的兩側；一對側壁部，延伸到各個胎肩部；一對胎唇部，分別延伸至各個側壁部；胎體層，形成在胎面部、胎肩部、側壁部和胎唇部的內部；簾線，位於胎體層內部；帶束部，位於胎面部的內表面與胎體層之間；以及內襯，黏合到胎體層內部。

[對照先前技術之功效]

【0121】 根據本發明，提供一種用於輪胎簾線的環保黏著劑組成物，其不只能夠改善輪胎橡膠與輪胎簾線之間的黏著強度，還能夠改善輪胎簾線的強度。

【圖式簡單說明】

【0122】 無。

## 【實施方式】

【0123】 將在以下示例中更詳細地說明本發明。然而，這些示例的提出只用於說明本發明，本發明的範圍不限於此。

## 製備例A

(環氧樹脂與二醇化合物的反應產物的製備)

【0124】 將環氧樹脂(來自NAGASE的EX614B)與二醇化合物以下列表1至3所述的重量比混合，並在室溫(20°C)攪拌2小時，以獲得反應產物#1至#14。  
#C1是未與二醇化合物反應的環氧樹脂(來自NAGASE的EX614B)。

## 【0125】 [表1]

製備例編號	#1	#2	#3	#4	#5
環氧樹脂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
二醇	1,4-丁二醇	1,3-丙二醇	1,6-己二醇	1,3-丁二醇	2,3-丁二醇
	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
重量比 (環氧樹脂： 二醇)	1 : 0.5	1 : 0.5	1 : 0.5	1 : 0.5	1 : 0.5
Mw (g/mol)	737	730	751	737	737

## 【0126】 [表2]

製備例編號	#6	#7	#8	#9	#10
環氧樹脂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
二醇	1,4-丁二醇	1,4-丁二醇	1,4-丁二醇	1,4-丁二醇	1,4-丁二醇
	1.2	1.8	2.4	3.0	3.6
重量比 (環氧樹脂： 二醇)	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3
Mw (g/mol)	782	827	872	917	962

【0127】 [表3]

製備例編號	#11	#12	#13	#14	#C1
環氧樹脂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
二醇	1,4-丁二醇	1,4-丁二醇	1,4-丁二醇	1,4-丁二醇	-
	4.2	4.8	5.4	6.0	0
重量比 (環氧樹脂： 二醇)	1 : 3.5	1 : 4	1 : 4.5	1 : 5	1 : 0
Mw (g/mol)	1007	1052	1097	1143	692

**製備例B**

(水分散性聚氨酯的製備)

【0128】 將聚酯多元醇（重量平均分子量2000 g/mol）、二醇（1,6-己二醇）和離子聚合物（二羥甲基丁酸）以1 : 0.2 : 0.8的莫耳比引入到反應器中，並在75±5°C和常壓混合4小時，以獲得混合物。將亞甲基二苯基二異氰酸酯（MDI）以基於聚酯多元醇為1 : 2的莫耳比添加到混合物中，並進行反應2小時，以製備聚氨酯預聚物。將聚氨酯預聚物的反應溫度降低至60°C，並將中和劑（三乙醇胺，TEA）引入到溶劑（丙酮）中，以進行分散。在經過中和的聚氨酯預聚物中，引入蒸餾水，使得固體含量變成60 wt%，並進行攪拌。並且，以基於聚酯多元醇為1 : 1的莫耳比添加擴鏈劑（乙二胺），並進行攪拌，以獲得水分散性聚氨酯（重量平均分子量：308,000 g/mol）。

**實施例1至14和比較例1**

(用於輪胎簾線的黏著劑組成物的製備)

【0129】 以如下列表4、5和6所述的含量（wt%）將成分混合，並在室溫（20°C）攪拌24小時，以製備實施例1至14和比較例1的各個黏著劑組成物。

【0130】 在下列的表4至表6，各個成分以字母標示如下。

- E：根據製備例A的環氧樹脂與二醇化合物的反應產物、或環氧樹脂
- I：異氰酸酯化合物（來自EMS的IL-6，己內醯胺封端的4,4'-MDI）
- L：乳膠（來自Closlen的0653，乙烯吡啶-苯乙烯-丁二烯系共聚物）
- U：根據製備例B的水分散性聚氨酯
- A：胺化合物（來自DAEJUNG的哌啶（Piperazine））
- S：溶劑（去礦質水）

【0131】 [表4]

wt%	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
E (製備例編號)	1.8 (#1)	1.8 (#2)	1.8 (#3)	1.8 (#4)	1.8 (#5)
I	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
L	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6
U	2	2	2	2	2
A	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
S	76.3	76.3	76.3	76.3	76.3

【0132】 [表5]

wt%	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10
E (製備例編號)	2.4 (#6)	3.0 (#7)	3.6 (#8)	4.2 (#9)	4.8 (#10)
I	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
L	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6
U	2	2	2	2	2
A	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
S	75.7	75.1	74.5	73.9	73.3

【0133】 [表6]

wt%	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	比較例1
E (製備例編號)	5.4 (#11)	6.0 (#12)	6.6 (#13)	7.2 (#14)	1.2 (#C1)
I	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
L	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6
U	2	2	2	2	2
A	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
S	72.7	72.1	71.5	70.9	76.9

## 比較例2

(用於輪胎簾線的黏著劑組成物的製備)

【0134】 黏著劑組成物由與實施例1相同的方法來製備，但是取代實施例1中1.8 wt%之根據製備例A的編號#1的「環氧樹脂與二醇化合物的反應產物」(成

分E)，將1.2 wt%的環氧樹脂（來自NAGASE的EX614B）和0.6 wt%的1,4-丁二醇與成分I、L、U、A和S添加在一起並攪拌。

### 比較例3

（用於輪胎簾線的黏著劑組成物的製備）

【0135】 黏著劑組成物由與實施例1相同的方法來製備，但是取代實施例1中1.8 wt%之根據製備例A的編號#1的「環氧樹脂與二醇化合物的反應產物」（成分E），將1.8 wt%的1,6-己二醇-二縮水甘油醚與成分I、L、U、A和S添加在一起並攪拌。

### 輪胎簾線的製造

【0136】 使用聚酯紗線製備撚數是360 TPM的兩股初撚紗（Z方向）。將該兩股初撚紗以360TPM的撚數複撚（S方向）在一起，以製備股紗（1650dtex/2股）。使用如此製備而成的股紗作為原料簾線。

【0137】 將原料簾線浸漬在實施例或比較例的黏著劑組成物中，然後在150°C的乾燥溫度和243°C的固化溫度分別進行熱處理1分鐘，從而製備包含形成在原料簾線上之黏著層的輪胎簾線試樣。

### 實驗例

【0138】 (1) 使用烏氏黏度計在25°C的恆溫水槽中測量上述製備之實施例和比較例的各個組成物的相對黏度。在測量相對黏度之前，將一定量的去礦質水引入到烏氏黏度計中，然後測量去礦質水的黏度。

【0139】 基於測量到的去礦質水的黏度，測量實施例和比較例之各個黏著劑組成物的相對黏度（R.V.）。

【0140】 (2) 對於具有由實施例和比較例之黏著劑組成物形成的黏著層의各個輪胎簾線試樣，根據ASTM D4393標準測試方法評估每單位面積的黏著強度。

【0141】 具體來說，將厚度是0.6 mm的橡膠薄片、輪胎簾線試樣、厚度是0.6 mm的橡膠薄片、輪胎簾線試樣和厚度是0.6 mm的橡膠薄片依序堆疊，並在60 kg/cm<sup>2</sup>的壓力於170°C進行硫化15分鐘，以製造樣品。切割樣品，以製備寬度是1吋（inch）的試樣。作為參考，橡膠薄片是構成輪胎的胎體中所使用的薄片。藉由使用利用這類橡膠薄片的層壓體，可以確認輪胎簾線對胎體層的黏著強度。

【0142】 對於製備的試樣，在25°C以125 mm/min的速度進行剝離強度測試，使用萬能試驗機（Instron）測量輪胎簾線對胎體層的黏著強度，並將三個剝

離過程中產生的負載的平均值確定為黏著強度。將測量值相對於由實施例1之黏著劑組成物形成的黏著層的值進行標準化，結果示於下列表7和8中。

【0143】 (3) 對於具有由實施例和比較例之各個黏著劑組成物形成的黏著層的輪胎簾線試樣，根據ASTM D883/D885M標準測試方法評估輪胎簾線的強度和剛性。將測量值相對於由實施例1的黏著劑組成物形成的黏著層的值進行標準化，結果示於下列表7和8中。

【0144】 [表7]

	相對黏度(R.V.)	黏著強度(%)	剛性(%)	強度(%)
實施例1	2.24	100	100	100
實施例2	2.26	98	105	94
實施例3	2.33	96	94	102
實施例4	2.21	97	102	97
實施例5	2.23	95	106	95
實施例6	2.29	99	97	103
實施例7	2.32	98	94	104
實施例8	2.41	98	92	106
實施例9	2.48	97	89	108
實施例10	2.53	96	88	108
實施例11	2.55	95	84	108
實施例12	2.61	95	81	109
實施例13	2.63	95	79	109
實施例14	2.77	94	78	109

【0145】 [表8]

	相對黏度(R.V.)	黏著強度(%)	剛性(%)	強度(%)
比較例1	2.14	87	124	79
比較例2	2.01	71	113	81
比較例3	2.11	59	40	98

【0146】 參照上列表7和表8，經確認，包含由根據實施例之黏著劑組成物所形成的黏著層的輪胎簾線不止對於輪胎橡膠具有絕佳的黏著強度，還展現出改善的強度。

【符號說明】

【0147】

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物，包括：

0.5至10.0 wt%的環氧樹脂與二醇化合物的反應產物；

1.0至20.0 wt%的異氰酸酯化合物；

1.0至30.0 wt%的乳膠；

0.5至10.0 wt%的水分散性聚氨酯；

0.1至10.0 wt%的胺化合物；以及

60.0至85.0 wt%的溶劑。

【請求項2】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該反應產物是由該環氧樹脂與該二醇化合物以1：0.1至1：5的重量比反應形成。

【請求項3】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該環氧樹脂包括選自由雙酚系環氧樹脂、酚醛系環氧樹脂和噁唑啉酮（oxazolidone）系環氧樹脂所組成的群組的一者或更多者。

【請求項4】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該二醇化合物是碳數為3至8之線型或分枝的脂族二醇化合物。

【請求項5】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該二醇化合物包括選自由1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇和1,6-己二醇所組成的群組的一者或更多者。

【請求項6】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該異氰酸酯化合物包括選自由亞甲基二苯基二異氰酸酯、甲苯基二異氰酸酯和六亞甲基二異氰酸酯所組成的群組的一者或更多者。

【請求項7】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該乳膠包括選自由乙烯吡啶-苯乙烯-丁二烯系共聚物乳膠及其改質乳膠、苯乙烯-丁二烯乳膠及其改質乳膠、天然橡膠乳膠、丙烯酸酯共聚物乳膠、丁基橡膠乳膠和氯丁二烯橡膠乳膠所組成的群組的一者或更多者。

【請求項8】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該水分散性聚氨酯包括選自由聚碳酸酯系胺甲酸乙酯、聚酯系胺甲酸乙酯、聚丙烯

酸系胺甲酸乙酯、聚四亞甲基系胺甲酸乙酯、聚己內酯系胺甲酸乙酯、聚丙烯系胺甲酸乙酯和聚乙烯系胺甲酸乙酯所組成的群組的一者或更多者。

【請求項9】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該胺化合物包括選自由脂族胺和脂環胺所組成的群組的一者或更多者。

【請求項10】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該溶劑是水。

【請求項11】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該組成物使用烏氏黏度計在25°C測量到的相對黏度是2.0至3.0。

【請求項12】一種輪胎簾線，包括：

纖維基材；以及

黏著層，形成在該纖維基材上，並由如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物形成。

【請求項13】如請求項12所述之輪胎簾線，其中，該纖維基材是包含聚酯纖維的原料簾線。

【請求項14】一種輪胎，包括如請求項12所述之輪胎簾線。