



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118302573 A

(43) 申请公布日 2024.07.05

(21) 申请号 202280075983.8

(22) 申请日 2022.11.11

(30) 优先权数据

2021-185938 2021.11.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/042148 2022.11.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/085413 JA 2023.05.19

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县

(72) 发明人 浅田彻 石田荣一 和志武洋祐

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 王轩

(51) Int.Cl.

*D06M 15/693* (2006.01)

*B60C 9/00* (2006.01)

*G09J 11/06* (2006.01)

*G09J 109/00* (2006.01)

*D06M 13/17* (2006.01)

*D06M 13/395* (2006.01)

*D06M 15/55* (2006.01)

权利要求书1页 说明书25页

(54) 发明名称

水性粘接剂、使用了该水性粘接剂的增强纤维、以及使用了增强纤维的弹性体产品

(57) 摘要

本发明提供使用了不含有间苯二酚及甲醛的粘接成分的水性粘接剂、特别是纤维与弹性体的粘接性优异、并且在增强纤维的制造工序中能够抑制工序的污染的水性粘接剂、使用了该水性粘接剂的增强纤维、以及使用了该增强纤维的弹性体产品。上述水性粘接剂用于粘接纤维和弹性体，上述水性粘接剂包含水包油型乳液(A)、和交联剂的水溶液或水分散液(B)，上述水包油型乳液(A)包含液态共轭二烯类橡胶及表面活性剂。

1. 一种水性粘接剂,其用于粘接纤维和弹性体,所述水性粘接剂包含水包油型乳液(A)、和交联剂的水溶液或水分散液(B),所述水包油型乳液(A)包含液态共轭二烯类橡胶及表面活性剂。
2. 根据权利要求1所述的水性粘接剂,其中,所述液态共轭二烯类橡胶在38℃下测得的熔融粘度为4000Pa·s以下。
3. 根据权利要求1或2所述的水性粘接剂,其进一步包含在20℃下的蒸气压为10Pa以下的油。
4. 根据权利要求3所述的水性粘接剂,其中,所述油包含于所述水包油型乳液(A)中。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的水性粘接剂,其中,所述交联剂为选自环氧树脂及异氰酸酯树脂中的至少1种。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的水性粘接剂,其中,所述水性粘接剂中的有机溶剂的含量小于1.0质量%。
7. 一种增强纤维,其是使权利要求1~6中任一项所述的水性粘接剂附着于纤维而成的。
8. 根据权利要求7所述的增强纤维,其中,所述纤维为选自聚酰胺类纤维、聚乙烯醇类纤维、聚酯类纤维、及再生纤维素类纤维中的至少1种纤维。
9. 根据权利要求7或8所述的增强纤维,其中,相对于作为原料使用的纤维100质量份,附着于所述纤维的所述水性粘接剂的量为0.01~10质量份。
10. 一种弹性体产品,其使用了权利要求7~9中任一项所述的增强纤维。
11. 根据权利要求10所述的弹性体产品,其中,所述弹性体产品为轮胎、带或管。

## 水性粘接剂、使用了该水性粘接剂的增强纤维、以及使用了增强纤维的弹性体产品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于粘接纤维和弹性体的水性粘接剂、使用了该水性粘接剂的增强纤维、以及使用了增强纤维的弹性体产品。

### 背景技术

[0002] 轮胎、传送带及管(例如,汽车用液压制动器管)等工业用橡胶产品通常使用维尼纶及人造丝等合成纤维、棉等天然纤维来增加强度。在这些产品中,为了发挥橡胶所具有的优异的物理特性(例如,高强度及高弹性模量)等,需要使纤维与橡胶牢固地粘接。目前,作为这样的方法,使用被称为RFL的粘接剂的方法,所述RFL以间苯二酚-甲醛树脂和橡胶胶乳作为主成分(专利文献1及2)。

[0003] 然而,甲醛疑似致癌,间苯二酚疑似环境激素,因此,希望进行替代材料的开发。

[0004] 作为上述替代材料,专利文献3中提出了使用具有氢键性官能团的液态的共轭二烯类橡胶而不使用间苯二酚及甲醛的与橡胶的粘接性优异的增强纤维。另外,专利文献4中提出了使用了包含不饱和碳键的热固性树脂的纤维与橡胶的粘接方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开昭54-4976号公报

[0008] 专利文献2:日本特开昭58-2370号公报

[0009] 专利文献3:国际公开第2019/230700号

[0010] 专利文献4:日本特表2016-502610号

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 专利文献3中记载的方法虽然具有一定程度的粘接力,但期望进一步的改进。另外,由于在增强纤维上存在粘合性的液体,因此具有在加工成织物、编物时污染制造线的可能性。

[0013] 另一方面,专利文献4中虽然提出了使具有不饱和键的异氰酸酯化合物或环氧化合物在纤维上固化而制造增强纤维的方法,但由于是使用有机溶剂的方法,因此存在对操作环境的负担大的问题。此外,用于形成粘接层的操作繁杂,处理时间也长,因此是生产性差的方法。

[0014] 因此,要求具有与现有的使用了RFL的方法同等程度的粘接力、且加工时的工序污染少、制造效率优异的增强纤维。

[0015] 本发明是鉴于上述的问题而完成的,其课题在于提供使用了不含有间苯二酚及甲醛的粘接成分、且特别是纤维与弹性体的粘接性优异、并且在增强纤维的制造工序中能够抑制工序的污染的水性粘接剂、使用了该水性粘接剂的增强纤维、以及使用了该增强纤维

的弹性体产品。

[0016] 解决问题的方法

[0017] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现了如下见解:通过组合使用液态共轭二烯类橡胶和交联剂,即使在硫化时的高温下,液态共轭二烯类橡胶也不易被作为粘接对象的弹性体吸收,可呈现出优异的粘接性。然而,如果将液态共轭二烯类橡胶与环氧树脂等交联剂混合,则存在由于反应进行而难以长期保存、进而使粘接性降低的问题。

[0018] 因此,进一步进行了研究,结果发现,通过将液态共轭二烯类橡胶制成水包油型乳液并将其与交联剂的水溶液或水分散液进行混合,可以得到能够长期保存、并且显示出优异的粘接性的水性粘接剂,此外,在制造增强纤维时可抑制工序污染,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明涉及以下[1]~[11]。

[0020] [1]一种水性粘接剂,其用于粘接纤维和弹性体,上述水性粘接剂包含水包油型乳液(A)、和交联剂的水溶液或水分散液(B),上述水包油型乳液(A)包含液态共轭二烯类橡胶及表面活性剂。

[0021] [2]根据上述[1]所述的水性粘接剂,其中,

[0022] 上述液态共轭二烯类橡胶在38℃下测得的熔融粘度为4000Pa·s以下。

[0023] [3]根据上述[1]或[2]所述的水性粘接剂,其进一步包含在20℃下的蒸气压为10Pa以下的油。

[0024] [4]根据上述[3]所述的水性粘接剂,其中,

[0025] 上述油包含于上述水包油型乳液(A)中。

[0026] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的水性粘接剂,其中,

[0027] 上述交联剂为选自环氧树脂及异氰酸酯树脂中的至少1种。

[0028] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的水性粘接剂,其中,

[0029] 上述水性粘接剂中的有机溶剂的含量小于1.0质量%。

[0030] [7]一种增强纤维,其是使上述[1]~[6]中任一项所述的水性粘接剂附着于纤维而成的。

[0031] [8]根据上述[7]所述的增强纤维,其中,

[0032] 上述纤维为选自聚酰胺类纤维、聚乙烯醇类纤维、聚酯类纤维、及再生纤维素类纤维中的至少1种纤维。

[0033] [9]根据上述[7]或[8]所述的增强纤维,其中,

[0034] 相对于作为原料使用的纤维100质量份,附着于上述纤维的上述水性粘接剂的量为0.01~10质量份。

[0035] [10]一种弹性体产品,其使用了上述[7]~[9]中任一项所述的增强纤维。

[0036] [11]根据上述[10]所述的弹性体产品,其中,

[0037] 上述弹性体产品为轮胎、带或管。

[0038] 发明的效果

[0039] 根据本发明,可以提供使用了不含有间苯二酚及甲醛的粘接成分、且特别是纤维与弹性体的粘接性优异、并且在增强纤维的制造工序中能够抑制工序的污染的水性粘接剂、使用了该水性粘接剂的增强纤维、以及使用了该增强纤维的弹性体产品。

## 具体实施方式

[0040] [水性粘接剂]

[0041] 本发明的水性粘接剂用于粘接纤维和弹性体,上述水性粘接剂包含水包油型乳液(A)、和交联剂的水溶液或水分散液(B),上述水包油型乳液(A)包含液态共轭二烯类橡胶及表面活性剂。

[0042] 根据本发明的水性粘接剂,由于组合使用了包含液态共轭二烯类橡胶的水包油型乳液(A)和交联剂,因此,即使在硫化时的高温下,液态共轭二烯类橡胶也不易被作为粘接对象的弹性体吸收,显示出优异的粘接性。而且,由于液态共轭二烯类橡胶以乳液的状态存在,因此,在与交联剂的共存下也能够长期地保存。另外,由于能够以单组分型的配方使用液态共轭二烯类橡胶和交联剂,因此环境负担小,还能够节省制造设备的空间。此外,与仅为液态共轭二烯类橡胶的粘接剂相比,纤维表面的粘合性降低,因此,增强纤维的制造工序中的工序污染减少,制造效率提高。以下,对本发明详细地进行说明。

[0043] <水包油型乳液(A)>

[0044] 本发明的水包油型乳液(A)包含液态共轭二烯类橡胶及表面活性剂。

[0045] (液态共轭二烯类橡胶)

[0046] 本发明中使用的液态共轭二烯类橡胶在分子内至少包含来自共轭二烯的单体单元(以下,也称为“共轭二烯单元”),具体而言,来自共轭二烯的单体单元在共轭二烯类橡胶中的全部单体单元中所占的量优选为50摩尔%以上、更优选为65摩尔%以上。

[0047] 本说明书中的液态共轭二烯类橡胶的“液态”是指在38℃下测得的共轭二烯类橡胶的熔融粘度为4000Pa·s以下。从提高粘接性的观点考虑,该熔融粘度优选为0.1Pa·s以上、更优选为1Pa·s以上、进一步优选为10Pa·s以上、更进一步优选为30Pa·s以上、再进一步优选为50Pa·s以上,从操作性的观点考虑,优选为2500Pa·s以下、更优选为2100Pa·s以下。上述熔融粘度为上述范围内时,能够提高液态共轭二烯类橡胶的粘接性,并且使操作性良好。

[0048] 需要说明的是,液态共轭二烯类橡胶的熔融粘度是指使用布氏粘度计(B型粘度计)在38℃下测得的粘度。

[0049] 作为上述共轭二烯单体,例如可举出:丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(以下,也称为“异戊二烯”)、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-环己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、氯丁二烯、β-法呢烯(以下,也称为“法呢烯”)、月桂烯等。这些共轭二烯可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0050] 从硫化时的反应性的观点考虑,本发明中使用的液态共轭二烯类橡胶更优选具有来自选自丁二烯、异戊二烯及法呢烯中的1种以上的单体单元。

[0051] 本发明中使用的液态共轭二烯类橡胶只要是不妨碍粘接的程度即可,可以包含来自上述共轭二烯单体以外的其它单体的单元。作为其它单体,可以举出可共聚的烯属不饱和单体、芳香族乙烯基化合物。

[0052] 作为上述烯属不饱和单体,例如可举出:乙烯、1-丁烯、异丁烯、及丙烯腈等烯烃等。

[0053] 作为上述芳香族乙烯基化合物,例如可举出:苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙

烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-4-氨基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、以及二乙烯基苯等。这些芳香族乙烯基化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0054] 其中,从提高液态共轭二烯类橡胶的极性、提高与纤维的相容性的观点考虑,优选具有来自丙烯腈的单体单元。

[0055] 在液态共轭二烯类橡胶含有来自共轭二烯单体以外的其它单体的单体单元的情况下,其含量优选为1~50摩尔%、更优选为10~40摩尔%、进一步优选为15~35摩尔%。

[0056] 本发明中使用的液态共轭二烯类橡胶可以为在液态共轭二烯类橡胶的一部分具有氢键性官能团的改性液态共轭二烯类橡胶。作为改性液态共轭二烯类橡胶,优选为在至少一部分的聚合物链包含共轭二烯单元、且在该聚合物链的侧链或末端具有氢键性官能团的改性液态共轭二烯类橡胶。

[0057] 在使用了上述改性液态共轭二烯类橡胶作为液态共轭二烯类橡胶的情况下,可以通过改性液态共轭二烯类橡胶分别与作为被粘附物的弹性体、橡胶及纤维相互作用,从而使两者粘接。在对改性液态共轭二烯类橡胶和被粘附橡胶进行硫化而形成了共价键的情况下,可产生很强的凝聚力,因此粘接性提高。

[0058] 另外,可以认为,通过改性液态共轭二烯类橡胶中所含的氢键性官能团与纤维的表面形成氢键,粘接性提高。

[0059] 需要说明的是,在本说明书中,“氢键”是指,与电负性大的原子(O、N、S等)键合且在电极化为阳性的氢原子(供体)与具有孤电子对的电极化为阴性的原子(受体)之间形成的键合性的相互作用。

[0060] 在本发明中,“氢键性官能团”是指上述氢键中可作为供体及受体发挥功能的官能团。具体而言,可举出:羟基、环氧基、醚基、巯基、羰基、羧基、醛基、氨基、亚氨基、咪唑基、氨基甲酸酯基、酰胺基、脲基、异氰酸酯基、硅烷醇基及它们的衍生物等。作为羧基的衍生物,可举出:其盐、其酯化体、其酰胺化体、其酸酐。另外,作为羧基,可以举出:来自单羧酸的基团、来自二羧酸的基团。作为醛基的衍生物,可以举出其缩醛化体。作为硅烷醇基的衍生物,可以举出其酯化体。其中,优选为选自羟基、环氧基、巯基、羰基、羧基、羧基的盐、羧基的酯化体、羧基的酸酐、醛基、醛基的缩醛化体、硅烷醇基、硅烷醇基的酯化体、氨基、及咪唑基中的1种以上。

[0061] 在这些氢键性官能团中,从提高粘接性的观点、液态共轭二烯类橡胶的制造容易性的观点考虑,优选为选自羟基、羰基、羧基、羧基的盐、羧基的酯化体、及羧基的酸酐中的1种以上,更优选为选自羧基、羧基的酯化体、及羧基的酸酐中的1种以上,进一步优选为来自马来酸酐的酯化体及马来酸酐的官能团。

[0062] 从得到橡胶粘接性优异的增强纤维的观点考虑,改性液态共轭二烯类橡胶中的氢键性官能团数优选为平均每1分子1个以上、更优选为1.5个以上、进一步优选为2个以上。另外,从将改性液态共轭二烯类橡胶的粘度控制为适当的范围、提高操作性的观点考虑,上述氢键性官能团数优选为平均每1分子80个以下、更优选为40个以下、进一步优选为25个以下、更进一步优选为15个以下。

[0063] 对于改性液态共轭二烯类橡胶每1分子的平均氢键性官能团数而言,可根据改性液态共轭二烯类橡胶的氢键性官能团的当量(g/eq)和换算为苯乙烯的数均分子量 $M_n$ ,基于下述式进行计算。改性液态共轭二烯类橡胶的氢键性官能团的当量是指,与平均每1个氢键性官能团键合的共轭二烯及根据需要包含的除共轭二烯以外的其它单体的质量。

[0064] 平均每1分子的平均氢键性官能团数 =  $[(\text{数均分子量}(M_n)) / (\text{苯乙烯单元的分子量}) \times (\text{共轭二烯及根据需要包含的除共轭二烯以外的其它单体单元的平均分子量})] / (\text{氢键性官能团的当量})$

[0065] 需要说明的是,氢键性官能团的当量的计算方法可以根据氢键性官能团的种类而适当选择。

[0066] 作为得到改性液态共轭二烯类橡胶的方法,可举出例如:对共轭二烯单体的聚合物加成改性化合物而得到的方法(以下,也称为“制造方法(1)”)、通过将共轭二烯聚合物氧化而得到的方法(以下,也称为“制造方法(2)”)、通过将共轭二烯单体和具有氢键性官能团的自由基聚合性化合物进行共聚而得到的方法(以下,也称为“制造方法(3)”)、在对具有聚合活性末端的未改性的共轭二烯单体的聚合物添加阻聚剂之前添加可与该聚合活性末端进行反应的改性化合物的方法(以下,也称为“制造方法(4)”)。其中,从生产性的观点考虑,优选通过制造方法(1)或(2)或(3)来制造,更优选通过制造方法(1)或(3)来制造,进一步优选通过制造方法(1)来制造。

[0067] 制造方法(1)是对共轭二烯单体的聚合物、即未改性的液态共轭二烯类橡胶(以下,也称为“未改性液态共轭二烯类橡胶”)加成改性化合物的方法。

[0068] 未改性液态共轭二烯类橡胶可以通过例如乳液聚合法或溶液聚合法等将共轭二烯及根据需要的除共轭二烯以外的其它单体进行聚合而得到。

[0069] 作为上述溶液聚合法,可以应用公知的方法或基于公知的方法。例如,在溶剂中使用齐格勒类催化剂、茂金属类催化剂、可进行阴离子聚合的活性金属或活性金属化合物,根据需要在极性化合物的存在下将包含给定量的共轭二烯的单体进行聚合。

[0070] 作为溶剂,可举出例如:正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。

[0071] 作为可进行阴离子聚合的活性金属,可举出例如:锂、钠、钾等碱金属;铍、镁、钙、锶、钡等碱土金属;镧、钆等镧系稀土类金属等。在这些可进行阴离子聚合的活性金属中,优选为碱金属及碱土金属,更优选为碱金属。

[0072] 作为可进行阴离子聚合的活性金属化合物,优选为有机碱金属化合物。作为有机碱金属化合物,可举出例如:甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、苈基锂等有机单锂化合物;二锂甲烷、二锂萘、1,4-二锂丁烷、1,4-二锂-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂苯等多官能有机锂化合物;萘钠、萘钾等。在这些有机碱金属化合物中,优选为有机锂化合物,更优选为有机单锂化合物。

[0073] 上述有机碱金属化合物的用量可以根据作为目标的未改性液态共轭二烯类橡胶及改性液态共轭二烯类橡胶的熔融粘度、分子量等而适当设定,相对于包含共轭二烯的全部单体100质量份,通常以0.01~3质量份的量使用。

[0074] 上述有机碱金属化合物也可以与二丁胺、二己胺、二苈胺等仲胺进行反应,制成有机碱金属酰胺来使用。

[0075] 极性化合物在阴离子聚合中通常用于在不使反应失活的情况下调整共轭二烯部位的微观结构。作为极性化合物,例如可举出:二丁基醚、四氢呋喃、乙二醇二乙醚、2,2-(2-四氢呋喃基)丙烷等醚化合物;四甲基乙二胺、三甲胺等叔胺;碱金属醇盐、膦化合物等。相对于有机碱金属化合物,极性化合物通常以0.01~1000摩尔的量被使用。

[0076] 溶液聚合的温度通常为-80~150℃的范围、优选为0~100℃的范围、更优选为10~90℃的范围。聚合方式可以为分批式或连续式中的任一种。

[0077] 聚合反应可以通过添加阻聚剂来停止。作为阻聚剂,可举出例如:甲醇、异丙醇等醇类。将得到的聚合反应液注入甲醇等不良溶剂而使聚合物析出、或者用水清洗聚合反应液并分离后进行干燥,由此可以分离出未改性液态共轭二烯类橡胶。

[0078] 作为未改性液态共轭二烯类橡胶的制造方法,上述方法当中,优选为溶液聚合法。

[0079] 作为上述乳液聚合法,可以应用公知的方法或基于公知的方法。例如,将包含给定量的共轭二烯的单体在乳化剂存在下进行乳化分散,利用自由基聚合引发剂进行乳液聚合。

[0080] 作为乳化剂,可以举出例如碳原子数10以上的长链脂肪酸盐及松香酸盐等。作为长链脂肪酸盐,可举出例如:癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸的钾盐或钠盐等。

[0081] 作为分散溶剂,通常使用水,可以在不妨碍聚合时的稳定性的范围内包含甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂。

[0082] 作为自由基聚合引发剂,可举出例如:过硫酸铵、过硫酸钾这样的过硫酸盐、有机过氧化物、过氧化氢等。

[0083] 为了调整得到的未改性液态共轭二烯类橡胶的分子量,可以使用链转移剂。作为链转移剂,可举出例如:叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇等硫醇类;四氯化碳、巯基乙酸、二萘、萘品油烯、 $\gamma$ -萘品烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物等。

[0084] 乳液聚合的温度可以根据待使用的自由基聚合引发剂的种类等而适当设定,通常为0~100℃的范围,优选为0~60℃的范围。聚合方式可以为连续聚合、分批聚合中的任一种。

[0085] 聚合反应可以通过添加阻聚剂来停止。作为阻聚剂,可举出例如:异丙基羟胺、二乙基羟胺、羟胺等胺化合物、对苯二酚、苯醌等醌类化合物、亚硝酸钠等。

[0086] 在聚合反应停止后,可以根据需要添加防老化剂。在聚合反应停止后,从得到的胶乳中根据需要去除未反应单体,接着以氯化钠、氯化钙、氯化钾等盐作为凝固剂,根据需要添加硝酸、硫酸等酸将凝固体系的pH调整为给定的值,同时使聚合物凝固,然后分离分散溶剂,由此回收聚合物。接着,通过在水洗及脱水后进行干燥,可得到未改性液态共轭二烯类橡胶。需要说明的是,在凝固时,可以根据需要预先将胶乳和制成乳化分散液的填充油混合,作为充油的未改性液态共轭二烯类橡胶而回收。

[0087] 制造方法(1)中使用的改性化合物没有特别限制,从提高增强纤维的粘接性的观点考虑,优选为具有氢键性官能团的改性化合物。作为氢键性官能团,可举出与上述相同的官能团。其中,从氢键力的强度的观点考虑,优选为氨基、咪唑基、脲基、羟基、环氧基、巯基、硅烷醇基、醛基、羧基及其衍生物。作为羧基的衍生物,优选为其盐、其酯化体、其酰胺化体、或其酸酐。具有这些氢键性官能团的改性化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以

上。

[0088] 作为上述改性化合物,可举出例如:马来酸、富马酸、柠康酸、衣康酸等不饱和羧酸;马来酸酐、柠康酸酐、2,3-二甲基马来酸酐、衣康酸酐等不饱和羧酸酐;马来酸酯、富马酸酯、柠康酸酯、衣康酸酯等不饱和羧酸酯;马来酸酰胺、富马酸酰胺、柠康酸酰胺、衣康酸酰胺等不饱和羧酸酰胺;马来酸酰亚胺、富马酸酰亚胺、柠康酸酰亚胺、衣康酸酰亚胺等不饱和羧酸酰亚胺;乙烯基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、巯基甲基甲基二乙氧基硅烷、巯基乙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基甲氧基二甲基硅烷、2-巯基乙基乙氧基二甲基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-巯基丙基二乙氧基甲基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基乙基硅烷、3-巯基丙基二乙氧基乙基硅烷、3-巯基丙基甲氧基二甲基硅烷、3-巯基丙基乙氧基二甲基硅烷等硅烷化合物等。

[0089] 相对于未改性液态共轭二烯类橡胶100质量份,上述改性化合物的用量优选为0.1~100质量份、更优选为0.5~50质量份、进一步优选为1~30质量份。

[0090] 反应温度通常优选为0~200℃的范围、更优选为50~200℃的范围。

[0091] 另外,可以在将上述改性化合物对未改性液态共轭二烯类橡胶接枝化并导入了氢键性官能团之后,进一步添加可与该官能团进行反应的改性化合物,将其它氢键性官能团导入聚合物中。具体而言,可以举出例如,对于进行活性阴离子聚合而得到的未改性液态共轭二烯类橡胶接枝马来酸酐,然后,使甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲醇等具有羟基的化合物、水等化合物进行反应的方法。

[0092] 相对于未改性液态共轭二烯类橡胶100质量份,改性液态共轭二烯类橡胶中的改性化合物的加成量优选为0.5~40质量份、更优选为1~30质量份、进一步优选为1.5~20质量份。需要说明的是,加成至改性液态共轭二烯类橡胶中的改性化合物量可以以改性化合物的酸值为基础来计算,另外,也可以通过红外分光法、核磁共振波谱法等各种分析仪器来求出。

[0093] 使上述改性化合物加成于未改性液态共轭二烯类橡胶的方法没有特别限定,例如可举出加入未改性液态共轭二烯类橡胶、和选自不饱和羧酸、不饱和羧酸衍生物及硅烷化合物等中的1种以上改性化合物,并进一步根据需要加入自由基产生剂,在存在或不存在有机溶剂的情况下进行加热的方法。待使用的自由基引发剂没有特别限制,可以使用通常市售的有机过氧化物、偶氮类化合物、过氧化氢等。

[0094] 作为上述方法所使用的有机溶剂,通常可举出:烃类溶剂、卤代烃类溶剂。在这些有机溶剂中,优选为正丁烷、正己烷、正庚烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯等烃类溶剂。

[0095] 另外,在通过上述方法进行加成改性化合物的反应时,从抑制副反应的观点等考虑,可以添加防老化剂。作为防老化剂,可举出:2,6-二丁基-4-甲基苯酚(BHT)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)(A0-40)、3,9-双[1,1-二甲基-2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(A0-80)、2,4-双(辛基硫代甲基)-6-甲基苯酚(Irganox1520L)、2,4-双[(十二烷基硫代)甲基]-6-甲基苯酚(Irganox1726)、丙烯酸2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]4,6-二叔戊基苯酯(SumilizerGM)、氢醌、对甲氧基苯酚等酚类防老化剂;亚磷酸三(2,4-二丁基苯基)酯(Irganox168)等磷酸类防老化剂;N-

苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)对苯二胺(NOCRAC 6C)、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(LA-77Y)、N,N-双十八烷基羟胺(IrgastabFS042)、双(4-叔辛基苯基)胺(Irganox5057)等胺类防老化剂;3,3'-二硫代二丙酸双十八烷基酯、3,3'-硫代二丙酸双十二烷基酯(IrganoxPS800)、双[3-(十二烷基硫代)丙酸-2,2-双[3-(十二烷基硫代)-1-氧代丙氧基]甲基]-1,3-丙二醇酯(MumilizerTP-D)等硫类防老化剂;6-叔丁基-[3-(2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷环庚烷-6-基氧)丙基]-甲基苯酚(SumilizerGP)等苯酚类防老化剂与磷酸类防老化剂的复合防老剂;等等。防老化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0096] 其中,从效果、通用性的方面考虑,使用2,6-二丁基-4-甲基苯酚、N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)对苯二胺(NOCRAC 6C)等是优选的。

[0097] 相对于未改性液态共轭二烯类橡胶100质量份,防老化剂的添加量优选为0.01~10质量份、更优选为0.05~5质量份。防老化剂的添加量为上述范围内时,能够抑制副反应,能够以良好的收率得到改性液态共轭二烯类橡胶。

[0098] (液态共轭二烯类橡胶的物性)

[0099] 液态共轭二烯类橡胶的重均分子量(Mw)没有特别限制,从提高粘接性的观点考虑,优选超过1000、更优选为2000以上、进一步优选为3000以上、更进一步优选为5000以上、再进一步优选为20000以上,从操作性的观点考虑,优选为120000以下、更优选为100000以下、进一步优选为75000以下、更进一步优选为55000以下。

[0100] 液态共轭二烯类橡胶的数均分子量(Mn)没有特别限制,从提高粘接性的观点考虑,优选超过1000、更优选为2000以上、进一步优选为3000以上、更进一步优选为5000以上、更进一步优选为20000以上,而且,从操作性的观点考虑,优选为120000以下、更优选为75000以下、进一步优选为50000以下、更进一步优选为47000以下。

[0101] 液态共轭二烯类橡胶的Mw及Mn是通过凝胶渗透色谱(GPC)的测定求出的聚苯乙烯换算的重均分子量及数均分子量,具体而言,可以通过实施例记载的方法来测定。

[0102] 液态共轭二烯类橡胶的分子量分布(Mw/Mn)优选为1.00~5.00、更优选为1.00~3.00、进一步优选为1.00~2.00、更进一步优选为1.00~1.50、特别优选为1.00~1.30。Mw/Mn为上述范围内时,液态共轭二烯类橡胶的粘度偏差小,操作容易。分子量分布(Mw/Mn)是指通过GPC测定求得的换算为标准聚苯乙烯的重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)之比。

[0103] 液态共轭二烯类橡胶的玻璃化转变温度(Tg)可以根据共轭二烯单元的乙烯基含量、共轭二烯的种类、来自共轭二烯以外的其它单体的单元的含量等而变化,优选为-100~10℃、更优选为-100~0℃、进一步优选为-100~-10℃。Tg为上述范围时,能够抑制高粘度化,操作变得容易。

[0104] 液态共轭二烯类橡胶的玻璃化转变温度(Tg)是指通过差示扫描量热测定(DSC)来测定热分析图并根据DDSC的峰顶的值而计算出的值,具体可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0105] 液态共轭二烯类橡胶的乙烯基含量优选为80摩尔%以下、更优选为50摩尔%以下、进一步优选为30摩尔%以下。乙烯基含量为上述范围内时,粘接性提高。

[0106] 在本说明书中,“乙烯基含量”是指,液态共轭二烯类橡胶所包含的共轭二烯单元的总计100摩尔%中,以1,2-键合或3,4-键合的方式键合在一起的共轭二烯单元(以除1,4-

键合以外的方式键合在一起的共轭二烯单元)的总摩尔%。乙烯基含量可以使用<sup>1</sup>H-NMR,根据来自以1,2-键合或3,4-键合的方式键合在一起的共轭二烯单元的信号和来自以1,4-键合的方式键合在一起的共轭二烯单元的信号积分值比来计算。

[0107] 从提高乳液的稳定性的观点考虑,相对于水包油型乳液(A)总量,水包油型乳液(A)中的液态共轭二烯类橡胶的含量优选为1质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为8质量%以上,而且优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下。水包油型乳液(A)中的液态共轭二烯类橡胶的含量为上述范围内时,能够提高制造时的乳液的稳定性,并且防止乳液的粘度极端地变高,因此制造效率提高。

[0108] 另外,从提高粘接力的观点考虑,相对于水性粘接剂总量,本发明的水性粘接剂中的液态共轭二烯类橡胶的含量优选为0.01质量%以上、更优选为0.05质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上,而且优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为3质量%以下。水性粘接剂中的液态共轭二烯类橡胶的含量为上述范围内时,能够提高制造时的乳液的稳定性,并且防止乳液组合物的粘度极端地变高,因此制造效率提高。

[0109] <表面活性剂>

[0110] 用于水包油型乳液(A)的表面活性剂没有特别限定,可举出阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂及两性表面活性剂。其中,从水性粘接剂与橡胶的相容性的观点考虑,优选为非离子表面活性剂。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。在本发明中,通过使用表面活性剂制备包含液态共轭二烯类橡胶的水包油型乳液(A),即使在与交联剂的共存下也能够长期稳定地保存水性粘接剂。

[0111] 作为非离子表面活性剂,例如可举出:高级醇环氧烷加成物、烷基酚环氧烷加成物、苯乙烯化酚环氧烷加成物、脂肪酸环氧烷加成物、多元醇脂肪族酯环氧烷加成物、高级烷基胺环氧烷加成物、脂肪酸酰胺环氧烷加成物等聚氧化烯型非离子表面活性剂、烷基糖苷、蔗糖脂肪酸酯等多元醇型非离子表面活性剂。这些非离子表面活性剂可以单独使用,另外,也可以根据需要而组合2种以上使用。

[0112] 作为非离子表面活性剂的市售品,可举出株式会社ADEKA制造的“Adekato1 TN100”、“Adekato1 PC-6”、“Adekato1 PC-8”、“Adekato1 PC-10”、“Adekato1 SO-80”等。

[0113] 作为阳离子表面活性剂,例如可举出:烷基铵乙酸盐类、烷基二甲基苄基铵盐类、烷基三甲基铵盐类、二烷基二甲基铵盐类、烷基吡啶盐类、氧化烯烷基胺类、聚氧化烯烷基胺类等。这些阳离子表面活性剂可以单独使用,另外,也可以根据需要而组合2种以上使用。

[0114] 作为阴离子表面活性剂,例如可举出:脂肪酸皂等羧酸盐、高级醇硫酸酯盐、高级烷基聚亚烷基二醇醚硫酸酯盐、苯乙烯化酚环氧烷加成物的硫酸酯盐、烷基酚环氧烷加成物的硫酸酯盐、硫酸化油、硫酸化脂肪酸酯、硫酸化脂肪酸、硫酸化烯烃等硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、萘磺酸盐、萘磺酸等甲醛缩合物、 $\alpha$ -烯烃磺酸盐、石蜡磺酸盐、磺基琥珀酸二酯盐等磺酸盐、高级醇磷酸酯盐等。这些阴离子表面活性剂可以单独使用,另外,也可以根据需要而组合2种以上使用。

[0115] 另外,根据需要,可以将非离子表面活性剂与阴离子表面活性剂进行组合。

[0116] 作为两性离子表面活性剂,例如可举出:烷基羧基甜菜碱类等。

[0117] 非离子表面活性剂的HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance)值优选为6~17。

HLB值为上述范围内时,与液态共轭二烯类橡胶、后述的油的相容性良好,能够得到与橡胶的粘接性良好的增强纤维。另外,从使用环境的安全性和操作性的观点考虑,优选将粘接成分以水包油型乳液的形式涂布于纤维。从水中的保管稳定性的观点考虑,HLB值的下限更优选为8以上、进一步优选为10以上。从粘接成分的相容性和与橡胶的粘接性的观点考虑,HLB值的上限更优选为16以下、进一步优选为14以下。

[0118] 需要说明的是,HLB值是表示亲水性-亲油性的平衡的指标,以0~20的值表示,例如可以基于Griffin法通过下述式(I)进行计算。

[0119]  $HLB值 = 20 \times \text{亲水部的式量的总和} / \text{分子量 (I)}$

[0120] 在非离子表面活性剂的鉴定中,可以使用质谱对分子量及结构单元进行检测测定,使用 $^1H$ 及 $^{13}C$ -NMR对结构进行检测测定,基于这些测定来鉴定结构,因此,可以基于鉴定得到的信息使用式(I)求出HLB值。需要说明的是,作为将非离子表面活性剂从粘接成分中分离的方法,例如可举出通过反相液相色谱进行分级、分离的方法。

[0121] 从提高乳液的稳定性的观点考虑,相对于水包油型乳液(A)中的共轭二烯类橡胶100质量份,水包油型乳液(A)中的表面活性剂的含量优选为1质量份以上、更优选为5质量份以上、进一步优选为10质量份以上,而且优选为30质量份以下、更优选为25质量份以下、进一步优选为20质量份以下。

[0122] <水包油型乳液(A)的制造方法>

[0123] 水包油型乳液(A)的制造方法没有特别限制,优选通过机械方法或化学方法制备乳液,并通过稀释等以给定的浓度使用。

[0124] 作为机械方法,可举出:使用均质机、高速搅拌机、分散搅拌机、胶体磨、管道混合机、高压均质机、超声波乳化机等的方法,可以将这些单独使用或者组合使用。

[0125] 作为化学方法,可举出:反相乳化法、D相乳化法、HLB温度乳化法、凝胶乳化法及液晶乳化法等各种方法,从简便地得到粒径细小的乳液的观点考虑,优选为反相乳化法。另外,为了得到粒径细小的乳液,有时优选为了降低液态共轭二烯类橡胶的粘度而一边在适当的温度(例如30~80℃)下加热一边实施操作。

[0126] 在本发明中,出于提高乳液的稳定性的目的,也可以根据需要添加氢氧化钠、氢氧化钾、胺类这样的碱性物质对pH进行调整而使用。

[0127] 在使用碱性物质的情况下,从提高乳液的稳定性的观点考虑,相对于水包油型乳液(A)中的共轭二烯类橡胶100质量份,碱性物质的量优选为0.01质量份以上、更优选为0.1质量份以上、进一步优选为0.5质量份以上,而且优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下、进一步优选为3质量份以下。

[0128] <交联剂的水溶液或水分散液(B)>

[0129] (交联剂)

[0130] 本发明的水性粘接剂使用交联剂的水溶液或水分散液(B)。通过使用交联剂,即使在硫化时成为高温的情况下,上述的液态共轭二烯类橡胶也不易被作为粘接对象的弹性体吸收,因此,能够获得足够的粘接力。

[0131] 本发明中使用的交联剂只要是能够与液态共轭二烯类橡胶及纤维这两者形成共价键的化合物即可,没有特别限制,例如可举出环氧树脂、异氰酸酯树脂、含有咪唑基的树脂、含有碳二亚胺基的树脂、氨基树脂、含有羧基的树脂、含有羧酸酐的树脂、聚酯树脂、

氨基甲酸酯树脂、酚醛树脂、醛树脂等,其中,在使用聚乙烯醇类纤维作为纤维的情况下,优选为选自环氧树脂及异氰酸酯树脂中的至少1种,在使用聚酯类纤维的情况下,优选为选自含有噁唑啉基的树脂及含有碳二亚胺基的树脂中的至少1种。

[0132] 从通过与液态共轭二烯类橡胶发生反应而抑制液态共轭二烯类橡胶被弹性体吸收、提高粘接力的观点考虑,相对于交联剂的水溶液或水分散液(B)总量,交联剂的水溶液或水分散液(B)中的交联剂的含量优选为0.6质量%以上、更优选为0.8质量%以上、进一步优选为1.0质量%以上。另外,从防止增强纤维的柔软性丧失、纤维物性降低的观点考虑,优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0133] 另外,从通过与液态共轭二烯类橡胶发生反应而抑制液态共轭二烯类橡胶被弹性体吸收、提高粘接力的观点考虑,相对于液态共轭二烯类橡胶100质量份,水性粘接剂中的交联剂的含量优选为10~1000质量份、更优选为30~800质量份。

[0134] 更具体而言,相对于水性粘接剂总量,优选为0.5质量%以上、更优选为0.7质量%以上、进一步优选为0.9质量%以上,而且优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下。水性粘接剂中的交联剂的含量为上述下限值以上时,交联剂与液态共轭二烯类橡胶发生反应,能够抑制液态共轭二烯类橡胶被弹性体吸收。另一方面,水性粘接剂中的交联剂的含量为上述上限值以下时,能够抑制粘接层的粘接力过度变高。

[0135] (交联剂的水溶液或水分散液(B)的制造方法)

[0136] 交联剂的水溶液或水分散液(B)的制造方法没有特别限制,可以通过将上述交联剂与水进行混合而制造。

[0137] <其它成分>

[0138] (油)

[0139] 在本发明中,可以使用油作为构成粘接层的成分。通过使用油,可以不易发生粘接成分的涂布不均,其结果是粘接性提高。另外,制造时制造设备的通过性得到改善,因此,能够抑制制造设备的污染,制造效率提高。

[0140] 在本发明中使用油的情况下,从使乳液稳定化的观点考虑,优选上述油包含在水包油型乳液(A)中。通过在水包油型乳液(A)中含有油,粘度降低,因此操作性提高,此外,通过使油附着在纤维上,水性粘接剂的层(粘接层)的平滑性增加,工序通过性提高。

[0141] 本发明所使用的油优选为在20℃下的蒸气压为10Pa以下的所谓不挥发性的油。油在20℃下的蒸气压超过10Pa时,存在将粘接成分涂布于纤维的表面后油挥发而使增强纤维磨损的隐患。另外,容易发生粘接成分的涂布不均,存在使粘接成分的粘接性降低、进而污染制造时的制造设备的隐患。从该观点考虑,20℃下的油的蒸气压优选为5Pa以下、更优选为1Pa以下、进一步优选为 $1.0 \times 10^{-1}$ Pa以下、更进一步优选为 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa以下、更进一步优选 $1.0 \times 10^{-5}$ Pa以下。

[0142] 需要说明的是,在本发明中,20℃下的油的蒸气压是指,通过对利用气体流通法测得的测定值应用安托尼(Antoine)式而得到的最佳曲线计算出的值。

[0143] 作为上述20℃下的蒸气压为10Pa以下的油,只要是与液态共轭二烯类橡胶相容的油即可,没有特别限定,例如可举出天然油及合成油。作为天然油,例如可举出矿物油及植物油。

[0144] 作为矿物油,可举出通过溶剂纯化、氢化纯化等通常的纯化法得到的石蜡类矿物

油、芳香族类矿物油及环烷烃类矿物油、以及通过费-托工艺等制造的蜡(GTL蜡)、通过将蜡异构化而制造的矿物油等。

[0145] 作为石蜡类矿物油的市售品,可举出出光兴产株式会社制造的“Diana Process Oil”系列、JX能量株式会社制造的“Super Oil”系列等。

[0146] 作为植物油,例如可举出:亚麻籽油、山茶油、澳洲坚果油、玉米油、貂油、橄榄油、鳄梨油、茶梅油、蓖麻油、红花油、霍霍巴油、葵花油、杏仁油、菜籽油、芝麻油、大豆油、花生油、棉籽油、椰子油、棕榈仁油、米糠油等。

[0147] 作为合成油,可举出烃类合成油、酯类合成油、醚类合成油等。作为烃类合成油,可举出聚丁烯、聚异丁烯、1-辛烯低聚物、1-癸烯低聚物、及乙烯-丙烯共聚物等 $\alpha$ -烯炔低聚物或其氢化物、烷基苯、及烷基萘等。作为酯类合成油,可举出三甘油脂肪酸酯、二甘油脂肪酸酯、单甘油脂肪酸酯、一元醇脂肪酸酯、多元醇脂肪酸酯、邻苯二甲酸酯、己二酸酯、环氧类高分子等。作为醚类合成油,可举出聚氧化烯二醇及聚苯基醚等。

[0148] 另外,在天然油的情况下,也可以举出包含选自三甘油脂肪酸酯、二甘油脂肪酸酯、单甘油脂肪酸酯、单醇脂肪酸酯、多元醇脂肪酸酯、邻苯二甲酸酯、己二酸酯、及环氧类高分子等中至少1种的脂肪酸酯类油作为优选的例子。

[0149] 作为合成油的市售品,可举出出光兴产株式会社制造的“LINEALENE”系列、ANDEROL制、“FGC32”、“FGC46”、“FGC68”、花王株式会社制造的“EXCEPARL TGO”、株式会社ADEKA制造的“ADK CIZER PN-7160”等。

[0150] 其中,从不易发生粘接成分的涂布不均、提高粘接性的观点考虑,优选为三甘油脂肪酸酯、邻苯二甲酸酯、己二酸酯,更优选为2-乙基己酸三甘油酯、己二酸酯。

[0151] 在水性粘接剂中使用油的情况下,从使乳液稳定化的观点考虑,优选使用油作为构成水包油型乳液(A)的成分,即优选在水包油型乳液(A)中包含油。

[0152] 相对于共轭二烯类橡胶100质量份,水包油型乳液(A)中的油的含量优选为50质量份以上、更优选为70质量份以上、进一步优选为100质量份以上,从粘接性的观点考虑,优选为900质量份以下、更优选为500质量份以下、进一步优选为300质量份以下、更进一步优选为200质量份以下。

[0153] (油以外的其它成分)

[0154] 作为油以外的其它成分,可举出其它聚合物(例如未改性液态共轭二烯类橡胶)、酸、碱、抗氧化剂、固化剂、分散剂、颜料、染料、粘接助剂、炭黑等。

[0155] 在水性粘接剂含有除油以外的其它成分的情况下,相对于液态共轭二烯类橡胶100质量份,其含量优选为10000质量份以下、更优选为1000质量份以下、进一步优选为100质量份以下、更进一步优选为50质量份以下。

[0156] 本发明的水性粘接剂优选不包含有机溶剂,水性粘接剂中的有机溶剂的具体的含量优选小于1.0质量%、更优选小于0.9质量%、进一步优选小于0.7质量%、更进一步优选小于0.5质量%。水性粘接剂中的有机溶剂的含量小于上述上限值时,能够降低对操作环境的负担,并且能够使用于形成粘接层的操作变得简便,生产性提高。

[0157] 需要说明的是,水性粘接剂中的有机溶剂的含量是指通过气相色谱测得的值,具体而言,可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0158] <水性粘接剂的制造方法>

[0159] 本发明的水性粘接剂的制造方法没有特别限制,可以通过将水包油型乳液(A)与交联剂的水溶液或水分散液(B)进行混合而得到。

[0160] <水性粘接剂的粘度>

[0161] 本发明的水性粘接剂在25℃下的粘度优选为0.1~30.0mPa·s、更优选为1.0~15.0mPa·s、进一步优选为3.0~12.0mPa·s。本发明的水性粘接剂在25℃下的粘度为上述范围内时,具有适度的粘度,因此,能够使粘接剂更均匀且高效地附着于纤维。而且,由于粘接剂不易附着于制造设备,因此能够抑制制造设备的污染。

[0162] 需要说明的是,水性粘接剂的粘度是指使用布氏粘度计(B型粘度计)在25℃下测得的粘度。以接近满刻度的方式适当设定进行测定时的转子及转速。

[0163] [增强纤维]

[0164] 本发明的增强纤维是使本发明的水性粘接剂附着而成的,具体而言,在纤维表面的至少一部分具有由上述水性粘接剂构成的粘接层。

[0165] 根据本发明的增强纤维,在纤维表面的至少一部分设置有由上述水性粘接剂构成的粘接层,因此,液态橡胶不易因硫化时的加热而被作为粘接对象的弹性体吸收,能够将纤维与弹性体牢固地粘接。

[0166] 需要说明的是,在本发明中,“在纤维表面的至少一部分具有粘接层”是指纤维的整体可以被粘接层覆盖,但只要至少一部分被粘接层覆盖即可,例如可以是粘接成分以膜、层的形式而存在的方式。

[0167] 在本发明中,即使不包含对人体有害的甲醛及以甲醛作为原料的树脂,也可以得到与橡胶的粘接性优异的增强纤维。在本发明中,当上述粘接层假如包含以甲醛作为原料的树脂时,作为该树脂,可举出例如:间苯二酚/甲醛树脂、苯酚/甲醛树脂、三聚氰胺/甲醛树脂、以及它们的衍生物。在上述粘接层中,在包含上述甲醛成分时,其含量相对于上述液态共轭二烯类橡胶100质量份优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下、进一步优选为3质量份以下、更进一步优选为1质量份以下、特别优选实质上不包含。甲醛的含量可以在利用甲苯等溶剂从增强纤维中提取出粘接层后通过使用HPLC等来测定。

[0168] <纤维>

[0169] 本发明的增强纤维所使用的纤维没有特别限制,可以使用亲水性纤维、疏水性纤维。需要说明的是,在本发明中,“纤维”不仅包含短纤维、长纤维,还包含无纺布、织物、编物、毡及海绵等形态。

[0170] 作为亲水性的合成纤维,可举出由具有羟基、羧基、磺酸基、及氨基这样的亲水性官能团、和/或酰胺键这样的亲水性键的热塑性树脂构成的合成纤维。

[0171] 这样的热塑性树脂的具体例可举出:聚乙烯醇类树脂、聚酰胺类树脂(聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺9C(由壬二胺与环己烷二甲酸形成的聚酰胺)等脂肪族聚酰胺;聚酰胺9T(由壬二胺与对苯二甲酸形成的聚酰胺)等由芳香族二羧酸与脂肪族二胺合成的半芳香族聚酰胺;聚对苯二甲酰对苯二胺等由芳香族二羧酸与芳香族二胺合成的全芳香族聚酰胺等)、聚丙烯酸酰胺类树脂等。

[0172] 其中,优选为聚乙烯醇类树脂及聚酰胺类树脂。亲水性的合成纤维可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。另外,对于这些亲水性的合成纤维,为了进一步提高亲水性,也可以进一步实施后述的亲水化处理。

[0173] 作为亲水性的天然纤维,可举出:牛皮纸浆等木材浆粕、木棉浆粕、草浆等非木材浆粕等天然纤维素纤维。

[0174] 作为亲水性的再生纤维,可举出:人造丝、莱塞尔纤维、铜氨纤维、以及富强纤维等再生纤维素纤维。

[0175] 这些天然纤维及再生纤维可以各自单独使用1种,也可以组合使用2种以上。另外,对于这些亲水性的天然纤维及再生纤维,为了进一步提高亲水性,也可以进一步实施后述的亲水化处理。

[0176] 亲水性纤维只要至少表面具有亲水性即可,例如,可以是对疏水性纤维的表面进行亲水化处理而得到的纤维、以疏水性树脂作为芯部且鞘部为亲水性树脂的芯鞘型复合纤维等。对于构成鞘部的亲水性树脂的例子,引用对亲水性合成纤维的说明。作为由疏水性树脂形成的疏水性纤维,可举出后述的疏水性纤维。

[0177] 亲水化处理只要是化学性地或物理性地对纤维表面赋予亲水性官能团的处理即可,没有特别限定,例如,可以通过利用包含异氰酸酯基、环氧基、羟基、氨基、醚基、醛基、羰基、羧基及氨基甲酸酯基等亲水性官能团的化合物或其衍生物对由后述的疏水性树脂形成的疏水性纤维进行修饰的方法、通过电子束照射对表面进行改性的方法等来进行。

[0178] 在本发明中,也可以使用疏水性纤维。疏水性纤维由于一般在纤维表面不具有极性的官能团,因此,难以与橡胶牢固地粘接,通过如本发明这样在纤维表面设置粘接层,即使是疏水性纤维,也能够与橡胶牢固地粘接。

[0179] 作为可以在本发明中使用的疏水性纤维,例如可举出:聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃类纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯类纤维、以及全芳香族聚酯类纤维等,其中,从制造成本、强度、耐热性及耐久性等方面考虑,优选为聚酯类纤维。

[0180] 在本发明中,在上述纤维中优选为合成纤维及再生纤维,其中,优选为选自聚酰胺类纤维、聚乙烯醇类纤维、聚酯类纤维、以及再生纤维素类纤维中的1种以上纤维。

[0181] 需要说明的是,在本发明中,纤维可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0182] <增强纤维的物性>

[0183] 上述增强纤维的单丝纤度优选为0.1dtex以上且30dtex以下。单丝纤度可以小于0.1dtex,从工业上制造的难易度的观点考虑,优选为0.1dtex以上。另外,单丝纤度为30dtex以下时,制成增强纤维时纤维的表面积增大,因此与橡胶的粘接性提高。从该观点考虑考虑,本发明的增强纤维的单丝纤度更优选为0.3dtex以上、进一步优选为0.5dtex以上、更进一步优选为1dtex以上,而且更优选为20dtex以下、进一步优选为15dtex以下、更进一步优选为10dtex以下的复丝。在本发明中,增强纤维优选为复丝,特别优选为满足上述单丝纤度的范围的复丝。

[0184] 本发明的增强纤维的橡胶粘接力优选为20N/25.4mm以上、更优选为30N/25.4mm以上、进一步优选为35N/25.4mm以上、更进一步优选为40N/25.4mm以上,通常为200N/25.4mm以下。增强纤维的橡胶粘接力为上述下限值以上时,能够得到增强强度优异的织物、编物及弹性体产品。

[0185] 需要说明的是,增强纤维的橡胶粘接力可以通过实施例记载的方法来测定。

[0186] 本发明的增强纤维可以以任意的形状使用,优选以在至少一部分包含该增强纤维的纤维软线、织物、编织物等形态使用,更优选作为在至少一部分包含该增强纤维的织物或

编织物来使用。例如,可以如后所述作为粘接于橡胶的编织物来使用。另外,也可以作为埋入树脂、水泥等中的增强纤维的形式来使用。

[0187] [增强纤维的制造方法]

[0188] 本发明的增强纤维的制造方法没有特别限制,例如优选通过依次具有下述工序I-1及工序I-2的方法来制造。

[0189] <工序I-1:使水性粘接剂附着于纤维的表面的工序>

[0190] 在工序I-1中,使本发明的水性粘接剂附着于纤维的方法没有特别限制,例如优选通过选自浸渍、辊涂机、涂油辊、涂油引导件、喷嘴(喷涂)涂布、及刷毛涂布等中的1种以上而进行。

[0191] 从提高增强纤维与橡胶的粘接性的观点考虑,相对于作为原料使用的纤维100质量份,上述水性粘接剂的附着量优选为0.01质量份以上、更优选为0.1质量份以上、进一步优选为1质量份以上,而且,从制造成本与效果的平衡的观点考虑,优选为10质量份以下、更优选为8质量份以下、进一步优选为7质量份以下。

[0192] 需要说明的是,上述水性粘接剂的附着量可以通过实施例中记载的方法进行测定。

[0193] <工序I-2:对通过工序I-1得到的附着有上述水性粘接剂的纤维进行热处理的工序>

[0194] 工序I-2中的热处理优选以100~200℃的处理温度且0.1秒钟~2分钟的处理时间进行。水性粘接剂中所含的液态共轭二烯类橡胶具有反应性多重键,因此,氧存在下的热处理优选为240℃以下、更优选为200℃以下。热处理的温度为上述范围内时,液态共轭二烯类橡胶中的反应性多重键量不会减少,能够提高粘接力,此外,还可以抑制纤维的劣化,着色等品质也变得良好。

[0195] [弹性体产品]

[0196] 本发明的弹性体产品只要使用了上述增强纤维即可,没有特别限定。其中,从上述增强纤维具有与橡胶的优异的粘接性的观点考虑,特别优选为具有上述增强纤维和橡胶层的弹性体产品。从保持橡胶的形态的观点考虑,上述弹性体产品中使用的增强纤维优选以在至少一部分包含该增强纤维的织物或编织物的形式来使用,更优选以将增强层和橡胶层层叠而成的层叠体的形式来使用,所述增强层由在至少一部分包含该增强纤维的织物或编织物形成。

[0197] 上述弹性体产品例如可以作为汽车用轮胎等轮胎、传送带、同步带等带、管、以及防振橡胶等橡胶产品的构件来使用,其中,更优选作为轮胎、带或管来使用。

[0198] 作为上述汽车用轮胎,可以用于例如带、胎体帘布、制动器、轮圈带等由增强纤维和橡胶成分的复合材料制成的各种构件。

[0199] 作为上述管,可以用于各种用途中的各种流体输送的目的,例如适于汽车用的流体运送用管,特别优选用于汽车用的液体燃料用管、汽车用的液压制动器管、建筑机械或农业机械用的油压管、输油管及制冷剂用管,更优选用于汽车用的液压制动器管。

[0200] 上述弹性体产品优选使用上述增强纤维、和将橡胶领域通常使用的配合剂配合于橡胶成分而成的橡胶组合物来进行成型。

[0201] 作为橡胶成分,没有特别限定,例如可举出:NR(天然橡胶)、IR(聚异戊二烯橡胶)、

BR (聚丁二烯橡胶)、SBR (苯乙烯-丁二烯橡胶)、NBR (丁腈橡胶)、EPM (乙烯-丙烯共聚物橡胶)、EPDM橡胶 (乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物橡胶)、IIR (丁基橡胶)、卤化丁基橡胶、CR (氯丁二烯橡胶)、CSM (氯磺化聚乙烯)、CPE (氯化聚乙烯橡胶) 等。其中,更优选使用EPDM橡胶、NR、SBR、NBR。这些橡胶成分可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。在管用途中,优选使用EPDM橡胶、NBR。

[0202] 上述橡胶组合物除上述橡胶成分以外,还可以进一步含有填料。作为该填料,可举出例如:炭黑、二氧化硅、粘土、云母、碳酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硫酸钡、氧化钛、玻璃纤维、纤维状填料、玻璃空心球等无机填料;树脂粒子、木粉、以及软木粉等有机填料等。通过将这样的填料包含于橡胶组合物,可以改善机械强度、耐热性或耐候性等物性,调整硬度,使橡胶增量。

[0203] 从提高机械强度等改善物性等的观点考虑,在上述填料中,优选为炭黑及二氧化硅。

[0204] 作为上述炭黑,可举出例如:炉黑、槽法炭黑、热裂法炭黑、乙炔黑、以及科琴黑等。从提高交联速度、机械强度的观点考虑,在这些炭黑中,优选为炉黑。

[0205] 作为上述炭黑的平均粒径,优选为5~100nm、更优选为5~80nm、进一步优选为5~70nm。需要说明的是,上述炭黑的平均粒径可以通过利用透射电子显微镜测定粒子的直径并计算其平均值来求得。

[0206] 作为上述二氧化硅,可举出:湿式二氧化硅(含水硅酸)、干式二氧化硅(无水硅酸)、硅酸钙、硅酸铝等。在这些二氧化硅中,优选为湿式二氧化硅。

[0207] 上述二氧化硅的平均粒径优选为0.5~200nm、更优选为5~150nm、进一步优选为10~100nm。

[0208] 需要说明的是,上述二氧化硅的平均粒径可以通过利用透射电子显微镜测定粒子的直径并计算其平均值来求得。

[0209] 在上述橡胶组合物中,相对于上述橡胶成分100质量份,上述填料的含量优选为20~150质量份、更优选为25~130质量份、进一步优选为25~110质量份。

[0210] 另外,作为上述填料,在使用二氧化硅及炭黑以外的填料的情况下,相对于上述橡胶成分100质量份,其含量优选为20~120质量份、更优选为20~90质量份、进一步优选为20~80质量份。

[0211] 这些填料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0212] 为了将上述橡胶成分交联,上述橡胶组合物可以进一步含有交联剂。作为该交联剂,可举出例如:硫、硫化合物、氧、有机过氧化物、酚醛树脂、氨基树脂、醌及醌二肟衍生物、卤素化合物、醛化合物、醇化合物、环氧化合物、金属卤代物及有机金属卤代物、以及硅烷化合物等。这些交联剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。从交联物的力学物性的观点考虑,相对于上述橡胶成分100质量份,上述交联剂通常含有0.1~10质量份、优选含有0.5~10质量份、更优选含有0.8~5质量份。

[0213] 对于上述橡胶组合物而言,例如,作为用于将上述橡胶成分交联(硫化)的交联剂,在包含硫、硫化合物等的情况下,可以进一步含有硫化促进剂。作为该硫化促进剂,可举出例如:胍类化合物、亚磺酰胺类化合物、噻唑类化合物、秋兰母类化合物、硫脲类化合物、二硫代氨基甲酸类化合物、醛-胺类化合物、醛-氨类化合物、咪唑啉类化合物、以及黄原酸酯

类化合物等。这些硫化促进剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。相对于上述橡胶成分100质量份,上述硫化促进剂通常含有0.1~15质量份、优选含有0.1~10质量份。

[0214] 对于上述橡胶组合物而言,例如,作为用于交联(硫化)上述橡胶成分的交联剂,在包含硫、硫化合物等的情况下,可以进一步含有硫化助剂。作为该硫化助剂,可举出例如:硬脂酸等脂肪酸、锌华等金属氧化物、硬脂酸锌等脂肪酸金属盐。这些硫化助剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。相对于上述橡胶成分100质量份,上述硫化助剂通常含有0.1~15质量份、优选含有1~10质量份。

[0215] 在上述橡胶组合物含有二氧化硅作为填料的情况下,优选进一步含有硅烷偶联剂。作为该硅烷偶联剂,可举出例如:硫化物类化合物、巯基类化合物、乙烯基类化合物、氨基类化合物、环氧丙氧基类化合物、硝基类化合物、氯类化合物等。

[0216] 这些硅烷偶联剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。相对于二氧化硅100质量份,上述硅烷偶联剂优选含有0.1~30质量份、更优选含有0.5~20质量份、进一步优选含有1~15质量份。硅烷偶联剂的含量为上述范围内时,分散性、偶联效果、增强性提高。

[0217] 上述橡胶组合物在不妨碍本发明效果的范围内,为了加工性、流动性等的改进,可以根据需要含有硅油、芳香油、TDAE(Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES(Mild Extracted Solvates)、RAE(Residual Aromatic Extracts)、石蜡油、环烷油等操作油、脂肪族烃树脂、脂环族烃树脂、C9类树脂、松香类树脂、苯并呋喃-茛类树脂、酚醛类树脂等树脂成分作为软化剂。在上述橡胶组合物含有上述操作油作为软化剂的情况下,相对于上述橡胶成分100质量份,其含量优选小于50质量份。

[0218] 上述橡胶组合物在不妨碍本发明效果的范围内,为了提高耐候性、耐热性、耐氧化性等,可以根据需要含有防老化剂、蜡、抗氧剂、润滑剂、光稳定剂、抗焦剂、加工助剂、颜料、色素等着色剂、阻燃剂、防静电剂、消光剂、防粘连剂、紫外线吸收剂、脱模剂、发泡剂、抗菌剂、防霉剂、香料等添加剂。作为抗氧剂,可举出例如:受阻酚类化合物、磷类化合物、内酯类化合物、羟基类化合物等。作为防老化剂,可举出例如:胺-酮类化合物、咪唑类化合物、胺类化合物、酚类化合物、硫类化合物及磷类化合物等。这些添加剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0219] 作为上述弹性体产品的制造方法,例如可以通过将上述增强纤维埋设于未硫化的上述橡胶组合物,并对该橡胶组合物进行硫化处理,从而得到纤维和橡胶成分经由上述粘接成分粘接而成的弹性体产品。

[0220] 作为上述汽车用的液压制动器管,例如可举出:具有内侧橡胶层和外侧橡胶层、且在内侧橡胶层与外橡胶层之间具有1层或2层由上述增强纤维形成的增强层的液压制动器管。

[0221] 作为构成内侧橡胶层和外侧橡胶层的橡胶成分,可举出上述的例子。其中,作为构成内侧橡胶层的橡胶成分,可举出EPDM、SBR等,作为构成外侧橡胶层的橡胶成分,可举出EPDM、CR等。上述增强层可以通过将增强纤维进行编织而形成。

[0222] 作为上述液压制动器管的制造方法,在内侧橡胶层的外表面上形成将上述增强纤维编织而成的增强层(第1增强层)。在形成2层增强层的情况下,可以在第1增强层的外表面上进一步形成中间橡胶层,并在该中间橡胶层的外表面上形成将上述增强纤维编织而成的增强层(第2增强层)。而且,可以通过在增强层(第1增强层或第2增强层)的外表面上形成外

侧橡胶层并进行硫化而制造。

[0223] 硫化温度可以根据液压制动器管的各层的构成材料的种类等而适当选择,从抑制橡胶和增强纤维的劣化、提高橡胶与增强纤维的粘接力的观点考虑,优选为200℃以下。

[0224] 实施例

[0225] 以下,通过实施例等对本发明更具体地进行说明,但本发明并不受上述实施例等的任何限定。

[0226] 对于作为液态共轭二烯类橡胶使用的液态丙烯腈-丁二烯橡胶(1)(以下,也称为“液态NBR(1)”,商品名“Hypro 1300X18 CTBNX”、来自丙烯腈的单体单元的含量为约21摩尔%、Huntsman公司制)、液态丙烯腈-丁二烯橡胶(2)(以下,也称为“液态NBR(2)”,商品名“Hypro 1300X16 ATBN”来自丙烯腈的单体单元的含量为约18摩尔%、Huntsman公司制)、以及液态聚异戊二烯橡胶(以下,也称为“液态IR”,商品名“LIR-410”、株式会社可乐丽制)进行了下述各物性的测定。将结果示于表1。

[0227] <重均分子量、数均分子量及分子量分布的测定方法>

[0228] 液态共轭二烯类橡胶的 $M_w$ 、 $M_n$ 及 $M_w/M_n$ 利用GPC(凝胶渗透色谱)以标准聚苯乙烯换算值求出。测定装置及条件如下所述。

[0229] • 装置 :东曹株式会社制造GPC装置“GPC8020”

[0230] • 分离柱 :东曹株式会社制造“TSKgelG4000HXL”

[0231] • 检测器 :东曹株式会社制造“RI-8020”

[0232] • 洗脱液 :四氢呋喃

[0233] • 洗脱液流量:1.0ml/分

[0234] • 样品浓度 :5mg/10ml

[0235] • 柱温 :40℃

[0236] <熔融粘度的测定方法>

[0237] 利用布氏粘度计(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC. 制造)测定了液态共轭二烯类橡胶在38℃下的熔融粘度。

[0238] <玻璃化转变温度的测定方法>

[0239] 将液态共轭二烯类橡胶10mg采集至铝盘中,通过差示扫描量热测定(DSC)在10℃/分的升温速度条件下测定热分析图,将DDSC的峰顶的值作为玻璃化转变温度。

[0240] <平均每1分子的平均氢键性官能团数>

[0241] 平均每1分子液态共轭二烯类橡胶的平均氢键性官能团数根据改性液态二烯类橡胶的氢键性官能团的当量(g/eq)和苯乙烯换算的数均分子量 $M_n$ ,利用下述式计算。

[0242] 平均每1分子的平均氢键性官能团数 =  $[(\text{数均分子量}(M_n)) / (\text{苯乙烯单元的分子量}) \times (\text{共轭二烯及根据需要包含的除共轭二烯以外的其它单体单元的平均分子量})] / (\text{氢键性官能团的当量})$

[0243] 需要说明的是,氢键性官能团的当量的计算方法可以根据氢键性官能团的种类而适当选择。

[0244] 平均每1分子马来酸单甲酯改性液态共轭二烯类橡胶的平均氢键性官能团数的计算通过求出马来酸单甲酯改性液态共轭二烯类橡胶的酸值并根据该酸值计算出氢键性官能团的当量(g/eq)来进行。

[0245] 用甲醇将改性反应后的试样清洗4次(相对于试样1g为5mL),去除抗氧剂等杂质之后,在80℃下将试样减压干燥12小时。向改性反应后的试样3g加入甲苯180mL、乙醇20mL将其溶解后,用0.1N氢氧化钾的乙醇溶液进行中和滴定,利用下述式求出酸值。

[0246] 酸值 (mgKOH/g) = (A-B) × F × 5.611/S

[0247] A:中和所需要的0.1N氢氧化钾的乙醇溶液的滴加量 (mL)

[0248] B:不包含试样的空白试样的0.1N氢氧化钾的乙醇溶液滴加量 (mL)

[0249] F:0.1N氢氧化钾的乙醇溶液的滴定度

[0250] S:称量的试样的质量 (g)

[0251] 根据酸值,利用下述式计算出平均每1g马来酸单甲酯改性液态共轭二烯类橡胶中所含的氢键性官能团的质量,进一步计算出平均每1g马来酸单甲酯改性液态共轭二烯类橡胶中所含的官能团以外的质量(聚合物主链质量)。然后,利用以下的计算式计算出氢键性官能团的当量(g/eq)。

[0252] (平均每1g氢键性官能团质量) = (酸值) / (56.11) × (氢键性官能团分子量) / 1000

[0253] (平均每1g聚合物主链质量) = 1 - (平均每1g氢键性官能团质量)

[0254] (氢键性官能团的当量) = (平均每1g聚合物主链质量) / ((平均每1g氢键性官能团质量) / (氢键性官能团分子量))

[0255] 需要说明的是,液态NBR(1)及液态NBR(2)的平均每1分子的平均氢键性官能团数没有进行上述测定而参照了产品目录值。

[0256] [表1]

液态共轭二烯类橡胶	Mw (×10 <sup>3</sup> )	Mn (×10 <sup>3</sup> )	分子量分布 Mw/Mn	38℃下的熔融 粘度 (Pa·s)	玻璃化转变 温度(℃)	氢键性官能团	每1分子的平均 氢键性官能团数 (个)
液态NBR(1)	4.6	3.4	1.4	250	-46	羧基	2.4
液态NBR(2)	4.9	3.8	1.3	145	-51	氨基	1.8
液态IR	32.4	28.0	1.2	430	-59	马来酸单甲酯基	10.0

[0258] NBR是指“内烯腈-丁二烯橡胶”,IR是指“异戊二烯橡胶”。

[0259] <乳液的制备>

[0260] 制备例1:液态NBR(1)的乳液(A-1)的制备

[0261] 相对于液态NBR(1)75g,添加作为油的己二酸酯(商品名“ADK CIZER PN-7160”、蒸气压=1×10<sup>-7</sup>Pa以下、株式会社ADEKA)75g,搅拌至均匀地混合。

[0262] 进一步添加非离子表面活性剂(HLB值=13.8、商品名“Adekato1 TN100”、株式会社ADEKA)9g,搅拌了5分钟。

[0263] 接着,一边搅拌一边逐步添加0.06mol/L氢氧化钠水溶液341g,由此得到了液态NBR与油的混合物的乳液(A-1)。

[0264] 制备例2:液态NBR(2)的乳液(A-2)的制备

[0265] 相对于液态NBR(2)75g,添加作为油的己二酸酯(商品名“ADK CIZER PN-7160”、蒸气压=1×10<sup>-7</sup>Pa以下、株式会社ADEKA)75g,搅拌至均匀地混合。

[0266] 进一步添加非离子表面活性剂(HLB值=13.8、商品名“Adekato1 TN100”、株式会社ADEKA)9g,搅拌了5分钟。

[0267] 接着,一边搅拌一边逐步添加0.06mol/L氢氧化钠水溶液341g,由此得到了液态NBR与油的混合物的乳液(A-2)。

[0268] 制备例3:液态IR的乳液(A-3)的制备

[0269] 相对于液态IR 50g,添加作为油的2-乙基己酸三甘油酯(商品名“EXCEPARL TGO”、蒸气压=1×10<sup>-7</sup>Pa以下、花王株式会社制)100g,搅拌至均匀地混合。

[0270] 进一步添加非离子表面活性剂(HLB值=12.4、商品名“Adekato1 PC-8”、株式会社ADEKA)9g,搅拌了5分钟。

[0271] 接着,一边搅拌一边逐渐添加0.06mol/L氢氧化钠水溶液341g,由此得到了液态IR与油的混合物的乳液(A-3)。

[0272] 制备例4:液态IR的乳液(A-4)的制备

[0273] 相对于液态IR 150g,添加非离子表面活性剂(HLB值=12.4、商品名“Adekato1 PC-8”、株式会社ADEKA)9g,搅拌了5分钟。

[0274] 接着,一边搅拌一边逐渐添加0.06mol/L氢氧化钠水溶液341g,由此得到了液态IR与油的混合物的乳液(A-4)。

[0275] <实施例1>

[0276] 以成为表2中记载的组成的方式制备交联剂(B),将其与通过上述的方法制备的乳液(A-1)进行混合,制备了水性粘接剂。

[0277] 接着,将聚乙烯醇(PVA)纤维(商品名“KURARON 1239”、总纤度1330dtex、单丝纤度6.65dtex、株式会社可乐丽)浸渍于得到的水性粘接剂中,然后用辊挤压液体。

[0278] 然后,在115℃下对得到的纤维进行30秒钟的干燥处理,进一步在150℃下进行30秒钟的热处理并进行卷取,由此制作具有由水性粘接剂构成的粘接层的PVA纤维(在纤维的表面构成了粘接层的PVA纤维),以捻度80T/m进行加捻,由此制作了增强纤维(纤维软线)。

[0279] 作为异氰酸酯树脂,使用了明成化学工业株式会社制造的“MEIKANATE SU-268A”,作为环氧树脂,使用了Nagase ChemteX公司制造的“DENACOL EX-512”。

[0280] 对于实施例1中得到的水性粘接剂,通过以下的方法测定了有机溶剂的含量及25℃下的粘度。需要说明的是,对于后述的实施例2、3、5、7、8及比较例1、2中得到的水性粘接剂,也同样地进行了测定。将结果示于表2。

[0281] (水性粘接剂中的有机溶剂的含量)

[0282] 通过气相色谱仪(株式会社岛津制作所制、GC-14B;柱:化学品检查协会制、G-100)对水性粘接剂中的有机溶剂含量进行了分析。

[0283] (25℃下的水性粘接剂的粘度)

[0284] 使用布氏粘度计(B型粘度计)测定了得到的水性粘接剂在25℃下的粘度。以接近满刻度的方式设定进行测定时的转子及转速。将结果示于表2。

[0285] <实施例2~6及比较例1~3>

[0286] 按照表2的记载变更了水性粘接剂的组成,除此以外,通过与实施例1相同的方法制作了增强纤维。

[0287] 需要说明的是,比较例3未使用表面活性剂(未制备水包油型乳液(A)),以成为表2中记载的配合的方式制备了水性粘接剂。

[0288] <实施例7及8>

[0289] 使用了作为聚酰胺纤维的尼龙6纤维(总纤度1400dtex、单丝纤度6.86dtex)或作为聚酯类纤维的PET纤维(纤度1440dtex、单丝纤度7.20dtex)来代替PVA纤维,除此以外,通过与实施例4相同的方法制作了增强纤维。

[0290]

[表2]

	水性粘接剂的配合(质量份)											25℃下的水性 粘接剂的粘度 [mPa·s]	有机溶剂的 含量[质量%]
	水包油型乳液(A)						交联剂的水溶液或水分散液(B)						
	水包油型 乳液(A)的 种类	水	液态共轭二烯类橡胶		油		表面活性剂	水	异氰酸酯 树脂	环氧树脂			
			液态NBR	液态IR	己二酸酯	2-乙基己酸 三甘油酯					非离子表面 活性剂		
1	A-1	6.18	1.25	-	1.25	-	0.15	88.68	1.79	0.70	9.1	0.60	
2	A-1	9.89	2.00	-	2.00	-	0.24	84.87	0.72	0.28	13.5	0.24	
3	A-1	2.47	0.50	-	0.50	-	0.06	92.48	2.87	1.12	8.9	0.96	
4	A-2	6.18	1.25	-	1.25	-	0.15	88.68	1.79	0.70	-	0.60	
5	A-3	11.39	-	1.33	-	2.67	0.24	83.38	0.72	0.28	11.3	0.24	
6	A-4	11.39	-	4.00	-	-	0.24	83.38	0.72	0.28	-	0.24	
7	A-3	11.39	-	1.33	-	2.67	0.24	83.38	0.72	0.28	11.3	0.24	
8	A-3	11.39	-	1.33	-	2.67	0.24	83.38	0.72	0.28	11.3	0.24	
1	A-1	12.37	2.50	-	2.50	-	0.30	82.33	-	-	16.4	0.00	
2	A-3	12.37	-	1.67	-	3.33	0.30	82.33	-	-	12.8	0.00	
3	-	2.53	0.50	-	0.50	-	0.00	92.48	2.87	1.12	-	0.96	

实施例

比较例

[0291] <水性粘接剂相对于纤维100质量份的附着量(质量份)>

[0292] 以预先确定的长度对赋予水性粘接剂之前的纤维进行了取样,测定了在105℃下

进行了4小时处理后的质量。

[0293] 接着,以相同长度对利用水性粘接剂进行了处理后的纤维进行取样,同样地测定了在105℃下进行了4小时处理后的质量。

[0294] 水性粘接剂相对于纤维100质量份的附着量以[处理后的质量-处理前的质量]×100/[处理前的质量]进行计算。

[0295] 需要说明的是,在表2中,根据粘接成分中的固体成分质量比计算出水性粘接剂中的各成分的含量(质量%)。

[0296] <橡胶粘接力的测定>

[0297] 对于实施例1~8及比较例1~3中得到的增强纤维,通过下述方法制作评价用片,接着测定将增强纤维从橡胶进行T型剥离时所需要的力(N/25.4mm),作为橡胶粘接力而进行了评价。将结果示于表3。

[0298] 橡胶粘接力的评价结果表明,数值越大,增强纤维与橡胶的粘接力越大。需要说明的是,如下所述地制作了评价用片。

[0299] • 评价用片的制作

[0300] 在将上述的实施例1~3、6及比较例1、3中制作的增强纤维以增强纤维彼此不重合的方式在遮蔽胶带(masking tape)上排列成帘状并固定,然后,将其与另行使用NBR(JSR株式会社制“JSR N230S”)按照下述配合组成制备的以NBR作为主成分的未硫化的橡胶组合物(以下,也称为“NBR未硫化橡胶”(宽度25.4mm、长度240mm)重合(增强纤维与NBR未硫化橡胶的重合的部分的长度为190mm)。接着,在150℃、压力20kg/cm<sup>2</sup>的条件下进行30分钟的加压硫化,由此制作了评价用片。

[0301] 需要说明的是,实施例4、5、7、8及比较例2使用了NR/SBR未硫化橡胶来代替NBR未硫化橡胶,除此以外,通过与实施例1相同的方法制作了评价用片。

[0302] (NBR未硫化橡胶的配合组成)

	NBR	: 100 质量份
	填料(炭黑)	: 70 质量份
[0303]	软化剂(己二酸酐酯类)	: 20 质量份
	交联剂(硫粉)	: 0.7 质量份
	硫化助剂(氧化锌、硬脂酸)	: 5 质量份
[0304]	硫化促进剂(亚磺酰胺类、噻唑类)	: 3.0 质量份
	无机类添加物(高岭土(kaolin clay)、碳酸钙)	: 21 质量份

[0305] (NR/SBR未硫化橡胶的配合组成)

- NR : 50 质量份
- SBR : 50 质量份
- 填料(炭黑) : 45 质量份
- [0306] 软化剂(石蜡类操作油) : 5 质量份
- 交联剂(硫粉) : 2.4 质量份
- 硫化助剂(锌华 2 种、硬脂酸) : 7 质量份
- 硫化促进剂(噻唑类、秋兰母类) : 2.0 质量份

[0307] <工序污染性>

[0308] 在实施例1~8及比较例1~3中,按照各例的记载所述对各纤维赋予混合液,将5kg量的增强纤维卷取后,按照下述的评价基准判定了增强纤维通过后的保持辊的污染程度(胶粘(gum up))。

[0309] • 基准

[0310] G(good):没有由胶粘导致的辊污染,或者污染少,在制丝操作性方面没有问题。

[0311] N(normal):虽然可确认到由胶粘导致的辊污染,但在制丝操作性方面没有大的问题。

[0312] B(bad):由胶粘导致的辊污染明显,在制丝时单丝被除去,存在缠绕,在制丝操作性方面存在问题。

[0313] [表3]

	水性粘接剂的特征			纤维的种类	水性粘接剂的附着量 [质量份>(*1)	橡胶的种类	评价		
	水包油型乳液(A)的种类	表面活性剂	交联剂				粘接力 [N/25.4mm]	工序污染	
[0314] 实施例	1	A-1	含有	含有	PVA	2.0	NBR	36	G
	2	A-1			PVA	2.1	NBR	33	G
	3	A-1			PVA	1.9	NBR	36	N
	4	A-2			PVA	2.1	NR/SBR	40	G
	5	A-3			PVA	2.3	NR/SBR	48	N
	6	A-4			PVA	2.0	NBR	36	G
	7	A-3			尼龙6	2.2	NR/SBR	50	G
	8	A-3			PET	2.1	NR/SBR	31	G
比较例	1	A-1	含有	不含有	PVA	2.0	NBR	14	G
	2	A-3	含有	不含有	PVA	1.9	NR/SBR	9	G
	3	-	不含有	含有	PVA	3.7	NBR	16	B

[0315] \*1:相对于纤维100质量份的水性粘接剂的附着量[质量份]

[0316] 通过实施例及比较例的结果可以明确,根据本发明,能够得到纤维与橡胶的粘接性优异的水性粘接剂。另外,特别是,根据本发明,即使不使用间苯二酚、甲醛,也能够将纤维

维与橡胶牢固地粘接。