

(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
2022年3月31日(31.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/065262 A1

(51) 国際特許分類:

B60C 1/00 (2006.01) *D06M 13/395* (2006.01)
C09J 109/04 (2006.01) *D06M 15/21* (2006.01)
C09J 139/06 (2006.01) *D06M 15/693* (2006.01)
D06M 13/11 (2006.01) *B60C 9/00* (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/034431

(22) 国際出願日: 2021年9月17日(17.09.2021)

(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 2020-160200 2020年9月24日(24.09.2020) JP

(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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).

(71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 中村 真明 (NAKAMURA Masaaki);
〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号
株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号
霞が関コモンゲート西館36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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** RUBBER-TO-RESIN ADHESIVE COMPOSITION, RUBBER-ORGANIC FIBER CORD COMPOSITE BODY, AND TIRE

(54) 発明の名称: ゴム-樹脂間接着剤組成物、ゴム-有機繊維コード複合体及びタイヤ

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a rubber-to-resin adhesive composition (in particular, an organic fiber cord adhesive composition) in which (1) the environmental load is low due to not using resorcin, and (2) adhesion between a resin (in particular, an organic fiber cord) and a coating rubber composition is good. In order to solve this problem, the present invention is characterized by including: (A) a synthetic rubber latex having an unsaturated diene; (B) a polyvinylpyrrolidone polymer; and (E) a thermally crosslinkable compound.

(57) 要約: (1) レゾルシンを用いないことによって、環境負荷が少なく、(2) 樹脂(特には、有機繊維コード)と被覆ゴム組成物の接着性が良好である、ゴム-樹脂間接着剤組成物(特には、有機繊維コード用接着剤組成物)を提供することを目的とする。上記課題を解決するため、本発明は、(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、(B) ポリビニルピロリドン系重合体と、(E) 熱架橋性化合物と、を含むことを特徴とする、を含むことを特徴とする。



WO 2022/065262 A1

明 細 書

発明の名称：

ゴム－樹脂間接着剤組成物、ゴム－有機繊維コード複合体及びタイヤ 技術分野

[0001] 本発明は、ゴム－樹脂間接着剤組成物、ゴム－有機繊維コード複合体及びタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、タイヤ等のゴム製品を補強する目的において、ナイロン繊維、ポリエステル繊維等からなるタイヤコード等の有機繊維コードとタイヤ用ゴム組成物とを接着させ、有機繊維コードーゴム複合体とすることが行われている。そして、前記接着には、有機繊維コードを有機繊維コード用接着剤組成物で被覆し、タイヤ用ゴム組成物に埋設して、タイヤ用ゴム組成物と共加硫する手法が汎用されている。

[0003] また、前記有機繊維コードを前記有機繊維コード用接着剤組成物で被覆する工程では、前記有機繊維コード用接着剤組成物の粘度を調整する目的で一般的に溶媒を用いるが、該工程で溶媒が揮発するために、前記溶媒としては環境負荷の少ない水を用いることが好ましい。更に、浸漬により前記有機繊維コード用接着剤組成物で被覆する場合には、前記有機繊維コード用接着剤組成物を浸漬により塗布できるまでの低粘度にすることが必要である。

[0004] 一般的に、水性（水溶解あるいは水分散できる）を持たせた水系接着剤組成物に含まれる成分は、極性の分子構造を有する必要がある。しかしながら、一方で、被着体となるゴムや有機繊維コード基材等の高分子材料は、極性が低く、ゴムや有機繊維コード基材等の表面の極性と有機繊維コード用接着剤組成物に含まれる成分の極性との差が大きくなると接着し難くなる。従って、前記水系接着剤組成物を有機繊維コード用接着剤組成物として用いるには、前記水系接着剤組成物に含まれる成分は、水性であるために極性を持つ必要がある反面、このことにより被着体の極性との差が生じて接着性が低下

しないような極性の制御が必要である。そこで、これらの背反を両立する機能を有する水系の有機繊維コード用接着剤組成物が好適に用いられている。

[0005] 前記有機繊維コード用接着剤組成物としては、従来、レゾルシン、ホルマリン及びゴムラテックスを含む混合液を熟成させて得られるRFL（レゾルシン-ホルムアルデヒド-ラテックス）接着剤組成物、或いは前記RFL接着剤組成物に特定の接着促進剤を混合した接着剤組成物が用いられてきた（特許文献1～4参照）。

[0006] 周知のように、ゴム業界では、水分散性のゴムラテックス成分と、水溶性であるレゾルシンとホルマリンを混合して熟成することで得られた水系のフェノール樹脂と、からなる接着剤組成物（特許文献1）が、被着体となるゴムとの接着と、有機繊維コード材料等の極性が少ない基材表面との接着と、を両立する機能を有することが見出され、世界的に広く用いられている。前記RFL接着剤組成物による接着においては、前記RFL接着剤組成物に含まれるゴムラテックス成分が被着ゴム側と共加硫で接着し、一方、有機繊維基材との接着性を有するレゾルシンとホルムアルデヒドの縮合物からなるフェノール系樹脂成分により被着基材側と接着する。

[0007] ここで、レゾルシンが好ましく用いられている理由は、被着体と接着性が高い樹脂種であるフェノール系縮合樹脂を提供しつつ、水溶性を得るためにフェノール環に導入する極性官能基が、極性が比較的小さく立体障害となり難い水酸基であり、有機繊維基材側と接着性が高い樹脂成分を提供できる為である。

[0008] また、前記RFL接着剤組成物は、塩基性組成物の存在下で、レゾルシンと、ホルマリンと、重合の際に乳化剤としてロジン酸等を用いたゴムラテックスと、を混合して熟成して得るが、これにより、水溶したレゾルシンとホルムアルデヒドが塩基下でのレゾール型縮合反応（特許文献2）で縮合するとともに、ラテックス表面のロジン酸は、レゾール型のフェノール-ホルムアルデヒド付加縮合体の末端のメチロール基と付加縮合すると推察（非特許文献1）されている。

この熟成で、ラテックスがロジン酸を介してレゾール型レゾルシンーホルムアルデヒド縮合物と架橋して、接着が強化される。

[0009] そして、前記の R F L 接着剤組成物に添加する接着促進剤としては、水系接着剤組成物により、有機繊維コード材料等の極性が少ない基材表面との接着を向上させるために、水性（水分散性もしくは水溶性）である接着促進剤が用いられてきた。

[0010] 水分散性である前記接着促進剤としては、粒子径が 0.01～0.50 μ m であるメチレンジフェニルジイソシアネート等の（ブロックド）イソシアネート（特許文献 3 参照）、クレゾールノボラック型多官能エポキシ樹脂等の非水溶性であるフェノール系・ノボラック型樹脂の水分散粒子（特許文献 4 参照）、等が使用されている。

[0011] また、水溶性の基を含む前記接着促進剤としては、レゾルシンとホルムアルデヒドとをノボラック化反応させて得られるノボラック型縮合物の水酸化ナトリウム溶液（特許文献 5 参照）、クロロフェノール類とホルムアルデヒドのノボラック型縮合物のアンモニウム溶液等の塩基性物質の存在下で水に溶解するフェノール系樹脂類、或いは、（熱解離性ブロックド）イソシアネート基と自己水溶性である基を有する水性ウレタン化合物（特許文献 6 参照）等が、R F L 接着剤組成物と併せて使用されている。

[0012] ところが、近年、R F L 接着剤組成物で水溶性の成分として用いられてきた、レゾルシンは、環境負荷低減の観点から、使用量の削減が求められるようになってきている。

これに対応するため、レゾルシンを含まないで、水を溶媒とした系の有機繊維コード用接着剤組成物が、様々に検討されて提案されている。

[0013] 例えば、ゴムラテックスとブロックドイソシアネート化合物とエポキシド化合物及び硬化剤のアミノ系化合物からなる接着剤組成物（特許文献 7 参照）、或いは（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有するウレタン樹脂、エポキシド化合物、オキサゾリン基を有する高分子、数平均分子量 1,000～75,000 の塩基性触媒及びゴムラテックスを含む有機繊維コード

用接着剤組成物（特許文献8参照）等が、レゾルシンを含まない有機繊維コード用接着剤組成物として開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：米国特許第2 1 2 6 2 2 9号明細書
特許文献2：特開2 0 0 5－2 6 3 8 8 7号公報
特許文献3：特開2 0 0 6－3 7 2 5 1号公報
特許文献4：特開平9－1 2 9 9 7号公報
特許文献5：国際公開第9 7／0 1 3 8 1 8号
特許文献6：特開2 0 1 1－2 4 1 4 0 2号公報
特許文献7：国際公開第2 0 1 0／1 2 5 9 9 2号
特許文献8：特開2 0 1 3－6 4 0 3 7号公報

非特許文献

- [0015] 非特許文献1：博多宏一，ネットワークポリマー，V o l . 3 1，N o . 5，
p . 2 5 2，（2 0 1 0）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] しかしながら、上記のようなレゾルシンを含まない有機繊維コード用接着剤組成物は、被覆ゴム組成物中のラテックス成分と有機繊維コード用接着剤組成物中のレゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物間との架橋が得られないため、従来のR F L接着剤組成物に比べて接着性が低下する、という課題を有していた。

さらに、上記のようなレゾルシンを含まない有機繊維コード用接着剤組成物は、当該有機繊維コード用接着剤組成物で被覆された有機繊維コードのコード強力の低下をもたらす、という課題も有していた。

- [0017] 本発明は、かかる状況を鑑みて成されたものであり、
（1）レゾルシンを用いないことによって、環境負荷が少ない、

(2) 樹脂（特には、有機繊維コード）と被覆ゴム組成物の接着性が良好、

という効果が得られるゴム－樹脂間接着剤組成物（特には、有機繊維コード用接着剤組成物）を提供することを課題とする。

また、前記ゴム－樹脂間接着剤組成物で被覆した有機繊維コードを用いた有機繊維コードーゴム複合体、及び、前記有機繊維コードーゴム複合体を用いたタイヤ、を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明者は、上記課題を解決するべく、ゴム－樹脂間接着剤組成物の組成について鋭意研究を重ねた。その結果、(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、(B) ポリビニルピロリドン系重合体と、(E) 熱架橋性化合物と、を含むゴム－樹脂間接着剤組成物が、

(1) レゾルシンを用いないことによって、環境負荷が少ない、

(2) 樹脂（特には、有機繊維コード）と被覆ゴム組成物の接着性が良好、

という、前記課題を解決するゴム－樹脂間接着剤組成物であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0019] なお、ポリビニルピロリドン系重合体は、他の高分子との相溶性があり、被膜形成性、接着性等の特性から、工業品として種々の用途に供されている、例えばレゾルシンとホルムアルデヒドを含む系であるが、レゾルシンとホルムアルデヒドおよびラテックスを混合したRFL接着剤に、ポリビニルピロリドン含有させて、被着体の有機繊維に被覆させた後に、ゴムに対して改善された接着性を示す繊維強化材より構成されるタイヤ部材を含む空気入りタイヤを提供できる知見が開示（例えば特開2009-132383号公報）されている。

しかしながら、レゾルシンやホルムアルデヒドを含まない組成物において、ゴムラテックス成分とポリビニルピロリドンを混合させて、ゴムと樹脂の被着する接着剤組成物として検討されている技術は、これまで検討されてい

なかった。

[0020] すなわち、本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物は、

(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、

(B) ポリビニルピロリドン系重合体と、

(E) 熱架橋性化合物と、

を含むことを特徴とする。

かかる本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物は、

(1) レゾルシンを用いないことによって、環境負荷が少なく、(2) 樹脂と被覆ゴム組成物の接着性が良好である、という効果を有する。

[0021] また、本発明のゴム－有機繊維コード複合体は、上記のゴム－樹脂間接着剤組成物で被覆した有機繊維コードを用いたことを特徴とする。

かかる本発明の有機繊維コードーゴム複合体は、上記(1)、(2)の効果を有する。

[0022] さらに、本発明のタイヤは、上記の有機繊維コードーゴム複合体を用いたことを特徴とする。

かかる本発明のタイヤは、上記(1)、(2)の効果を有する。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、

(1) レゾルシンを用いないことによって、環境負荷が少ない、

(2) 樹脂と被覆ゴム組成物の接着性が良好、

という効果が得られるゴム－樹脂間接着剤組成物（特には、有機繊維コード用接着剤組成物）を提供できる。

また、前記ゴム－樹脂間接着剤組成物で被覆した有機繊維コードを用いた有機繊維コードーゴム複合体、及び、前記有機繊維コードーゴム複合体を用いたタイヤ、も提供できる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の有機繊維コードーゴム複合体の一例を示した断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下に、本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物、有機繊維コード－ゴム複合体及びタイヤを、その実施形態に基づき、詳細に例示説明する。これらの記載は、本発明の例示を目的とするものであり、本発明を何ら限定するものではない。

[0026] 本明細書にて、範囲を表す場合、特に記載が無い限り、前記範囲の端も、前記範囲の内に含まれるものとする。

[0027] <ゴム－樹脂間接着剤組成物>

本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物（以下、「本発明の接着剤組成物」ということがある。）は、

（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、

（B）ポリビニルピロリドン系重合体と、

（E）熱架橋性化合物と、

を含むことを特徴とする。

なお、本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物は、レゾルシンを含まないことが好ましい。

また、前記（ α ）熱架橋性化合物が、（C）（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物、又は、（D）エポキシド化合物であることが好ましい。

[0028] 本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物を用いてゴムと接着される樹脂は、特に限定されず、種々の樹脂を使用することができる。かかる樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。また、被着体の樹脂として、より具体的には、有機繊維コードが好ましい。

[0029] 前記有機繊維コードとは、タイヤ等のゴム物品の強度を補うために使用されるものである。この有機繊維コードを補強材として使用する際には、まず、紡糸された有機繊維の原糸のモノフィラメントコード、あるいはマルチフィラメントコードを撚糸した撚りコードを、有機繊維コードとして使用することができる。そして、当該有機繊維コードを、接着剤組成物を用いて、当

該有機繊維コードを被覆するゴムに埋設して加硫を行い接着させることにより有機繊維コードーゴム複合体を形成させ、この有機繊維コードーゴム複合体を、タイヤ等のゴム物品の補強部材として使用することができる。

[0030] 前記有機繊維コードの材質としては、特に限定はないが、ポリエステル、6-ナイロン、6,6-ナイロン、4,6-ナイロン等の脂肪族ポリアミド繊維コード、人造フィブロイン繊維等のタンパク質繊維コード、ポリケトン繊維コード、ポリノナメチレンテレフタルアミド、パラフェニレンテレフタルアミドに代表される芳香族ポリアミド繊維コード、アクリル繊維コード、炭素繊維コード、レーヨン、リヨセル等のセルロース繊維コードに代表される樹脂繊維材料、あるいはこれらを混合した繊維材料に使用することができる。これらのうちポリエステル、6-ナイロン、6,6-ナイロンが好ましく、ポリエステルが特に好ましい。

[0031] 前記ポリエステルの材料は、主鎖中にエステル結合を有する高分子であり、更に詳しくは、主鎖中の繰り返し単位の結合様式の80%以上がエステル結合様式のものである。

前記ポリエステルの例としては、特に限定されるものではないが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、及びペンタエリスリトール等であるグリコール類と、テレフタル酸、イソフタル酸、及びそれらのジメチル体等であるジカルボン酸類とのエステル化反応又はエステル交換反応によって縮合して得られるもの、が挙げられる。最も代表的なポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートである。

[0032] 前記有機繊維コードは、特にタイヤ物品やコンベヤベルト等のゴム物品を補強する目的において、複数の単繊維フィラメントを撚り合わせてなる有機繊維コードであることが好ましい。又、前記有機繊維コードは、上撚りの単繊維フィラメントと下撚りの単繊維フィラメントとを撚り合わせてなる有機繊維コードであることが好ましい。この場合、下撚りの撚係数が1,300以上、2,500以下、及び／又は、上撚りの撚係数が900以上、1,8

00以下であることがより好ましい。

[0033] ((A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス)

本発明の有機繊維コード用接着剤組成物は、ゴムラテックスを含む。

ゴムラテックスを含む接着剤組成物を有機繊維コードにコーティングすることで、ゴム部材との接着性を高めることができる。

[0034] 本発明のある実施形態において、本発明のゴム樹脂間接着剤組成物が含有する上記「(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」は、ゴム樹脂間接着剤組成物による接着剤層とその被着体である被覆ゴム組成物とを接着させるための成分である。前記(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスは、前記被着体である被覆ゴム組成物に含まれるゴムポリマーと相溶し、更に不飽和ジエン部位が共加硫することによって、ゴム共加硫接着を形成する。この結果、「(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」を含有する本発明のゴム樹脂間接着剤組成物は、樹脂と被覆ゴム組成物の接着性が良好なものとなる。

[0035] 前記(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスとしては、限定されるものではないが、スチレンーブタジエン共重合体ゴムラテックス、ビニルピリジンスチレンーブタジエン共重合体ゴムラテックス、カルボキシル基変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムラテックス、ニトリルゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス等を挙げることができる。これらを1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

中でも、ビニルピリジンスチレンーブタジエン共重合体ゴムラテックスが好ましい。ビニルピリジンスチレンーブタジエン共重合体ゴムラテックスは、従来よりゴム樹脂間接着剤組成物、タイヤ等の物品においても汎用されてきたゴムラテックスであり、本発明のゴム樹脂間接着剤組成物においても、接着剤層と被着ゴムとの間に良好な結合をもたらし、比較的柔軟で且つ可撓性である利点によって、前記接着剤層が分裂することなく、樹脂（特に、有機繊維コード）の変形を伴うことも可能にするからである。

[0036] また、本発明のゴム樹脂間接着剤組成物中において、前記(A) 不飽和

ジエンを有する合成ゴムラテックスの含有量（固形分含有量）は、特に限定されるものではないが、25質量%以上であることが好ましく、80質量%以下であることが好ましい。25質量%以上であると、被着ゴム組成物と接着剤組成物に含まれるゴムラテックスとのゴムポリマー同士の相容がより適度となり、例えば、樹脂として有機繊維コードを使用した場合、有機繊維コードーゴム複合体における被覆ゴムの付着状態がより優れるようになるからである。同様の観点から、前記（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスの含有量（固形分含有量）は、35質量%以上がより好ましく、45質量%以上がさらに好ましい。又、80質量%以下であると、前記接着剤組成物中、他成分として含まれる樹脂成分の量を、相対して一定以上確保することが可能となり、その結果、接着層の耐凝集破壊抗力が十分確保され、接着層内での破壊が起こり難くなることで十分な接着性を得ることができるようになるからである。同様の観点から、前記（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスの含有量（固形分含有量）は、75質量%以下であることがより好ましい。

[0037] 前記（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスは、例えば、水にロジン酸カリウム等の乳化剤を溶解させた後、これに、前記の単量体混合物を添加し、更に、リン酸ナトリウム等の電解質及び過酸化物類等を開始剤として加え、重合を行い、その後、所定の転化率に達した後、電荷移動剤を加え、重合を停止させ、更に残留する単量体を除去することによって得ることができる。

[0038] 乳化剤としては、脂肪酸のアルカリ金属塩、ロジン酸のアルカリ金属塩、ホルムアルデヒド縮合ナフタレンスルホン酸ナトリウム、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩等のアニオン性界面活性剤或いはポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型等のノニオン性界面活性剤、のうちの1種あるいは2種以上が、用いられる。

これらの乳化剤のうち、ロジン酸金属塩を含むことが好ましく、単独（1

種類のみ)で用いることもでき、他の乳化剤と2種以上併用することもできる。

本発明の実施例における前記(A)不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスの製造では、ロジン酸のアルカリ金属塩を単独で用いた。

ロジン酸は、松脂等から得られる3環性ジテルペン類を主成分として、良く似た化学構造の樹脂酸の混合物である。これら樹脂酸は、3つの環構造、2つの二重結合、1つのカルボキシル基を持っており、二重結合部分は、不飽和カルボン酸あるいはレゾール型フェノール樹脂のメチロール末端と、カルボキシル基部分でエステル化するなどの反応性に富んだ官能基を持っている。

このような乳化剤の使用量は、通常ラテックス重合に用いられる全単量体100質量部に対し0.1～8質量部で好ましくは1～5質量部である。

[0039] 重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性開始剤、又はレドックス系開始剤、又は過酸化ベンゾイル等の油溶性開始剤が使用できる。

本発明の実施例における前記(A)不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスの製造では、過硫酸カリウムを用いた。

[0040] 連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ヘキシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*t*-ヘキシルメルカプタン等の単官能アルキルメルカプタン類；1,10-デカンジチオール、エチレングリコールジチオグリコレート等の2官能メルカプタン類；1,5,10-カンジトリチオール、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート等の3官能メルカプタン類；ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート等の4官能メルカプタン類；ジスルフィド類；四塩化炭素、四臭化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化合物； α -メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、 α -テルピネン、ジペンテン、アリルアルコール等が使用できる。これらは単独または2種以上を組み合わせ用いられる。

これらの連鎖移動剤のうち、好ましくは、アルキルメルカプタンが挙げられ、より好ましくは、*n*-オクチルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンが挙げられる。

本発明の実施例における前記（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスの製造では、*t*-ドデシルメルカプタンを用いた。

このような連鎖移動剤の使用量は、通常ラテックス重合に用いられる全単量体100質量部に対し0.01～5質量部、好ましくは0.1～3質量部である。

[0041] なお、前記ラテックスには、上記以外に必要なに応じて、ヒンダートフェノール類等の老化防止剤、シリコン系、高級アルコール系、鉱物油系の消泡剤、反応停止剤、凍結防止剤等の添加剤を使用してもよい。

[0042] 前記ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックスは、ビニルピリジン系単量体と、スチレン系単量体と、共役ジエン系ブタジエン単量体とを、構成単位として含む共重合体である。例えば、ビニルピリジン系単量体と、スチレン系単量体と、共役ジエン系ブタジエン単量体との三元共重合体や、ビニルピリジン系単量体と、スチレン系単量体と、共役ジエン系ブタジエン単量体と、他の共重合可能なモノマーを含む共重合体が挙げられる。

[0043] ここで、前記ビニルピリジン系単量体は、ビニルピリジンと、該ビニルピリジン中の水素原子が置換基で置換された置換ビニルピリジンとを包含する。該ビニルピリジン系化合物としては、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等が挙げられ、これらの中でも、2-ビニルピリジンが好ましい。これらビニルピリジン系単量体は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0044] 前記スチレン系単量体は、スチレンと、該スチレン中の水素原子が置換基で置換された置換スチレンとを包含する。前記スチレン系単量体としては、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、2,4-ジイノプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等が挙げられ、これらの中でも、スチレンが好ましい。これらスチレン系単量体は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0045] 前記共役ジエン系ブタジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、2-メチルー1,3-ブタジエン等の脂肪族共役ブタジエン化合物が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。これら共役ジエン系ブタジエン単量体は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0046] 前記ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックスの合成は、公知の方法を利用することができ、具体的には、本願の発明者らの検討による特開平9-78045号公報に記載の方法を利用することができる。そして、それらの方法を利用して、ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックスの同一粒子内で組成比が均一或いは異なる共重合体等、様々な組成や粒子内構造を持たせることができる。

[0047] 前記ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックスについて、同一粒子内で均一な組成の単量体混合比の共重合体の市製品としては、日本ゼオン（株）製Nipol 2518、日本エイアンドエル（株）製ピラテックス等が挙げられる。又、同一粒子内で異なる組成の単量体混合比の共重合体の市製品としては、JSR（株）製V0658等が挙げられる。これらはどれも、本発明のゴム-樹脂間接着剤組成物の（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス、として使用することができる。

[0048] 前記ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックスでは、ビニルピリジン：スチレン：ブタジエンの単量体比は、特に限定されるものではないが、ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体粒子を構成する共重合体に、ビニルピリジン5～20質量%、スチレン10～40質量%、ブタジエン45～75質量%からなる単量体混合物を重合した共重合体を含むことが好ましい。ビニルピリジンが5質量%以上であれば、ゴム成分

内で加硫促進効果のあるピリジン部位が適量となり、硫黄による架橋度が増すと接着剤層全体の接着力がより向上し、20質量%以下であれば、ゴムの架橋度が過加硫になることもなく、硬い接着剤とすることができるからである。又、スチレンが10質量%以上であれば、ラテックス粒子、接着剤層の強度を十分なものとし、接着力がより向上し、40質量%以下であれば、接着剤層と被着ゴムとの共加硫性を適度にしながら、やはり接着力を確保することにつながるからである。更に、ブタジエンが45質量%以上であれば、より十分な架橋を形成することが可能となり、75質量%以下であれば、架橋を適度として、体積及びモジュラス変化による耐久性を良好に確保することができるからである。

本発明の実施例における前記（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスでは、ビニルピリジン：スチレン：ブタジエンの単量体混合物の組成比は15：15：70とした。

[0049] （（B）ポリビニルピロリドン系重合体）

本発明の有機繊維コード用接着剤組成物は、上述した（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスに加えて、（B）ポリビニルピロリドン系重合体を含む。

ここで、前記（B）ポリビニルピロリドン系重合体は、N-ビニル-2-ピロリドンの単独重合体、並びに、N-ビニル-2-ピロリドン及びこれと共重合可能なモノマーとから構成された共重合体を包含する。

[0050] 本発明では、（B）ポリビニルピロリドン系重合体を、前記（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと混合することによって、ゴムラテックスを含む接着剤液にみられるガムアップ現象（ゴム成分粘着による付着汚れ）発生を抑制する効果があり、接着剤を塗布する工程での作業性および接着品質の低下を抑えることができ、優れた接着性を実現できる。具体的には、前記ゴムラテックス成分粒子に、前記（B）ポリビニルピロリドン系重合体成分が吸着する保護コロイドとなり、接着剤組成物液への機械的なせん断入力下では、液中のゴムラテックス粒子ポリマー間のゴム粘着による凝集によ

るガムアップ現象が、形成された保護層によって抑制できると推定される。

なお、前記（Ｂ）のポリビニルピロリドン系重合体は、従来から、工業用に水に溶けにくい物質を溶解させるための分散剤、分散粒子の保護層に用いられている。また、（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体は、ポリフェノールの有する水酸基との相互作用での吸着効果も知られている。

[0051] 前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体は、Ｎ－ビニル－２－ピロリドンの単独重合体だけでなく、Ｎ－ビニル－２－ピロリドンと、その他の重合可能な単量体（以下、「他の単量体」ということがある。）を含む共重合体とすることもできる。

前記共重合体を構成する他の単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸のアルキルエステル（メチルアクリレート、エチルアクリレートなど）、メタクリル酸のアルキルエステル（メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなど）、アクリル酸のアミノアルキルエステル（ジエチルアミノエチルアクリレートなど）、メタクリル酸のアミノアルキルエステル、アクリル酸とグリコールとのモノエステル、メタクリル酸とグリコールとのモノエステル（ヒドロキシエチルメタクリレートなど）、アクリル酸のアルカリ金属塩、メタクリル酸のアルカリ金属塩、アクリル酸のアンモニウム塩、メタクリル酸のアンモニウム塩、アクリル酸のアミノアルキルエステルの第４級アンモニウム誘導体、メタクリル酸のアミノアルキルエステルの第４級アンモニウム誘導体、ジエチルアミノエチルアクリレートとメチルサルフェートとの第４級アンモニウム化合物、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルスルホン酸のアルカリ金属塩、ビニルスルホン酸のアンモニウム塩、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸塩、アリルスルホン酸、アリルスルホン酸塩、メタリルスルホン酸、メタリルスルホン酸塩、酢酸ビニル、ビニルステアレート、Ｎ－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルカルバゾール、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－アルキルアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－メチレンビ

スアクリルアミド、グリコールジアクリレート、グリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリコールジアリルエーテル等が挙げられる。

前記共重合体の製造は、従来既知の重合方法で製造することができるが、例えば、ビニルピロリドンを含む単量体を重合してポリマーを形成する工程と、ビニルピロリドン以外のエチレン性不飽和単量体を含む単量体を重合してポリマーを形成する工程からなるリビングラジカル重合法等により重合体を得ることができる。

また、前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体における前記他の単量体の含まれる割合は、質量比で、５０％以下であることが好ましい。

[0052] 前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体は、そのＫ値（フィケンチャー法による分子量の大きさを表わす値）が、１０～１００であることが好ましく、１５～６０であることがより好ましい。ここで、Ｋ値とは、ドイツの化学者フィケンチャーにより提案された重合度を表わす定数（ツェルローゼヘミー１３巻５８～６４頁、７１～７４頁（１９３２年）参照）であり、前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体のＫ値が１０未満であると接着剤組成物に含まれる（Ａ）ゴムラテックス成分粒子に保護コロイドとして吸着する作用が低くなり、接着剤液を使用する際のガムアップ現象（ゴム成分粘着による付着汚れ）が発生しやすくなる傾向にあり、前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体のＫ値が１００を超過すると、接着剤液の粘性が高くなり扱いにくくなるおそれがある。

[0053] また、前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体の数平均分子量は、５，０００以上であることが好ましく、９，０００以上であることがより好ましい。さらに、前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体の数平均分子量は、３，０００，０００以下であることが好ましく、１，０００，０００以下であることがより好ましい。前記数平均分子量は５，０００以上であると、樹脂と被覆ゴム組成物の接着性向上の効果が得られやすく、３，０００，０００以下であれば、接着剤液の粘性が高くなり扱いにくくなることを防ぐことができる。

[0054] なお、本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物では、前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体は、水を加えた水溶液の状態で、前記（Ａ）ラテックスに加えることができる。

ここで、（Ｂ）ビニルピロリドン系重合体及び水を含む溶液は、後述するビニルピロリドン系重合体の重合反応後の反応液、あるいはビニルピロリドン系重合体の乾燥物等を溶媒に溶解させて得られる溶液を意味し、以下、これを「ビニルピロリドン系重合体含有溶液」ということがある。

また、前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液における前記（Ｂ）ビニルピロリドン系重合体の含有量（固形分含有量）は、特に限定されないが、５～５０重量％であることが好ましく、１０～４０重量％であることがより好ましい。５重量％以上で生産効率をより高めることができ、コストの低減が可能になり、５０重量％以下の場合には、粘度が抑えられ、作業性を良好に維持できる。

[0055] また、本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物では、前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体の含有量（固形分含有量）は、特に限定はされるものではないが、０．１質量％以上であることが好ましく、１質量％以上であることがさらに好ましく、３質量％以上であることがより好ましい。また、１５質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがさらに好ましい。前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体の含有量が０．１質量％以上であれば、ロール等への該有機繊維コード用接着剤組成物の付着をより抑制することが可能となり、作業性がより良好となる利点がある。一方、前記（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体の含有量が１５質量％以下であれば、接着層に含まれる量が多くなりすぎず、接着層の耐破壊抗力を十分に確保することができる。

[0056] （（Ｃ）（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物）

前記「（Ｃ）（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物」の「（熱解離性ブロックド）イソシアネート基」とは、熱解離性ブロックドイソシアネート基又はイソシアネート基を意味し、

(イ) イソシアネート基が当該イソシアネート基に対する熱解離性ブロック剤と反応して生じた熱解離性ブロックドイソシアネート基、

(ロ) イソシアネート基が当該イソシアネート基に対する熱解離性ブロック剤と未反応であるイソシアネート基、

(ハ) 熱解離性ブロックドイソシアネート基から熱解離性ブロック剤が解離して生じたイソシアネート基、

(ニ) イソシアネート基、

を含む。

[0057] 前記「(C) (熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性化合物」の「水性」とは、水溶性又は水分散性であることを示し、前記水溶性とは必ずしも完全な水溶性を意味するのではなく、部分的に水溶性であること、或いは本発明の接着剤組成物の水溶液中で相分離をしないことをも意味する。

[0058] 前記熱解離性ブロック剤は、イソシアネート基を任意の化学反応から保護しつつ、必要に応じて熱処理をすることによりブロック剤を解離させて、イソシアネート基を復元することを可能とするブロック剤化合物であれば、特に限定されるものではない。具体的には、接着処理液を付着・乾燥させた後の熱硬化させる加熱処理の温度において、熱解離性ブロック剤で封鎖されて反応性が抑えられたイソシアネート基の架橋反応性が回復できる熱解離温度であることが好ましい。

ブロック剤は、アルコール、フェノール、活性メチレン、オキシム、ラクタム、アミン等が挙げられ、特に限定されないが、具体的にはε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム等のラクタム類；フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、チオフェノール、クロルフェノール、アミルフェノール等のフェノール類；メチルエチルケトキシム、アセトキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類；メタノール、エタノール、ブタノール

、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；ジメチルマロネート、ジエチルマロネート等のマロン酸ジアルキルエステル類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン類、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；アセトアニリド、酢酸アミド等のアミド類；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド類；重亜硫酸ソーダ等の亜硫酸塩類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブおよびブチルセロソルブ等のセロソルブ類；ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-ベンジル-3, 5-ジメチルピラゾール、4-ニトロ-3, 5-ジメチルピラゾール、4-ブロモ-3, 5-ジメチルピラゾール及び3-メチル-5-フェニルピラゾール等のピラゾール類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジフェニルアミン、キシリジン、N, N-ジエチルヒドロキシアミン、N, N'-ジフェニルホルムアミジン、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジンおよび2-メルカプトピリジン等のアミン類；及び1, 2, 4-トリアゾール等のトリアゾール類、等が挙げられる。これらの2種以上の混合物等を使用してもよい。

これらのブロック剤は、加熱での熱解離による接着剤組成物の熱硬化が安定して得られ易いフェノール、 ϵ -カプロラクタムおよびケトオキシムを好適に用いることができる。

[0059] また、前記「(C) (熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性化合物」は、具体的には、芳香族ポリイソシアネート類または芳香脂肪族ポリイソシアネート類を含んでおり、芳香族イソシアネート類としては、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等のフェニレンジイソシアネート類；2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)等のトリレンジイソシアネート類；2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネー

ト、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート等のジフェニルメタンジイソシアネート類；ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（ポリメリックMDI）；*m*-又は*p*-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート類；4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル等のジイソシアナトビフェニル類；1, 5-ナフチレンジイソシアネート等のナフタレンジイソシアネート類；等が挙げられる。芳香脂肪族ポリイソシアネート類としては、*m*-キシリレンジイソシアネート、*p*-キシリレンジイソシアネート（XD I）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等のキシリレンジイソシアネート類；ジエチルベンゼンジイソシアネート；及び、 α , α , α , α -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXD I）；等が挙げられる。また、前記のポリイソシアネートのカルボジイミド、ポリオール及びアロファネート等の変性物等が挙げられる。

これらの芳香環を分子内に含むポリイソシアネートのうち、接着剤組成物のコード集束性の観点から、芳香族イソシアネートが好ましく、更に好ましくはトリレンジイソシアネート（TD I）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MD I）あるいはポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（ポリメリックMDI）であり、特に好ましくは、ジフェニルメタンジイソシアネート（MD I）である。

[0060] また、前記「（C）（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物」は、特に限定されないが、（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物であることがより好ましい。

前記（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物については、その詳細を後述する。

[0061] -（a）の接着促進剤としての機能効果について-

前記（C）（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物の含有量（固形分含有量）は、特に限定はされるものではないが、5質量%以上であることが好ましく、75質量%以下であることが好ましい。5質量

%以上であれば、樹脂と被覆ゴム組成物の接着性がより良好なものになるからである。同様の観点から、前記（C）（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物の含有量（固形分含有量）は、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましい。また、75質量%以下であれば、接着剤組成物に配合するゴムラテックス等の他の成分の量を、相対して一定以上確保することが可能となり、その結果、被着ゴムとの接着性がより良好となるからである。同様の観点から、前記（C）（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物の含有量（固形分含有量）は、70質量%以下であることがより好ましく、55質量%以下であることがさらに好ましい。

[0062] 有機繊維コードとして汎用されるポリエチレンテレフタレート等のポリエステル合成樹脂素材は、扁平線状な高分子鎖からなる。そして、該高分子鎖の表面又は該高分子鎖の間隙は、該高分子鎖に含まれる芳香族等に由来する π 電子的雰囲気（ π 電子）を有している。更に、ポリエステルは、6,6-ナイロンに比べて、表面の水酸基が特に少ない。そこで、従来より、ポリエステルからなる有機繊維コードに対して使用される有機繊維コード用接着剤組成物は、十分な接着力を得るために、

- ・前記有機繊維コード用接着剤組成物が有機繊維コードの高分子鎖の間隙へ分散すること、及び

- ・前記有機繊維コード用接着剤組成物による接着剤層が前記有機繊維コードの高分子鎖の表面に密着すること、

を目的として、芳香族性 π 電子を有する芳香環を側面に有する平面的な構造（「有機繊維コードに拡散しやすい部分」）の分子を、接着促進剤として含有してきた。

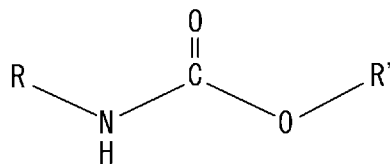
そのような接着促進剤の具体例としては、従来より、前記「芳香環を有するポリイソシアネートと活性水素基を1個以上有するブロック剤との付加生成物である水分散性（熱解離性ブロックド）イソシアネート化合物」が使用されてきている。

[0063] また、本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物は、分子構造内に、「樹脂に拡散しやすい部分」である疎水性の芳香族ポリイソシアネート部に加えて、「樹脂に拡散しがたい部分」である親水性の分子鎖部も有する「（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」を含むことが、さらに好ましい。

[0064] 前記「水性ウレタン化合物」の「水性」とは、水溶性又は水分散性であることを示し、前記水溶性とは必ずしも完全な水溶性を意味するのではなく、部分的に水溶性であること、或いは、接着剤組成物の水溶液中で相分離をしないことをも意味する。

[0065] 前記「水性ウレタン化合物」の「ウレタン化合物」は、アミンの窒素とカルボニル基の炭素の間で形成された共有結合を有する化合物であり、下記の一般式で表される化合物のことを指す。

[化1]



上記式中、R、R' は、炭化水素基を表す。

[0066] 前記「（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」の分子量は、水性を保たれるものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは数平均分子量1,500～100,000であり、特に好ましくは数平均分子量9,000以下である。

[0067] 前記「（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」を合成する方法は、前述の通り、特に限定されるものではないが、特開昭63-51474号公報に記載の方法等、公知の方法とすることができる。

[0068] 前記「（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」の好ましい実施態様は、

(α) 3個以上、5個以下の官能基を有する、数平均分子量2,000以下の有機ポリイソシアネート化合物、

(β) 2個以上、4個以下の活性水素基を有する、数平均分子量5,000以下の化合物、

(γ) 熱解離性ブロック剤、並びに

(δ) 少なくとも1つの活性水素基と、アニオン性、カチオン性、又は非イオン性の少なくとも1つの親水基と、を有する化合物、

を、(α)、(β)、(γ)及び(δ)の総和量に対する、それぞれの混合比率が、

(α) については、40質量%以上、85質量%以下、

(β) については、5質量%以上、35質量%以下、

(γ) については、5質量%以上、35質量%以下、及び、

(δ) については、5質量%以上、35質量%以下、

になるように混合して、反応させた後の反応生成物であり、

且つ、イソシアネート基($-NCO$)の分子量を42としたときの、前記反応生成物中における、(熱解離性ブロックド)イソシアネート基の構成比率が、0.5質量%以上、11質量%以下である、ことを特徴とする。

この上記の「(熱解離性ブロックド)イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」は、(熱解離性ブロックド)イソシアネート基からなる部位と、親水性基を有する親水性の部位を併せ持つ為に、ウレタン化合物の自己水溶性が高まる利点を有するからである。

[0069] 前記(α) 3個以上、5個以下の官能基を有する、数平均分子量2,000以下の有機ポリイソシアネート化合物は、特に限定されるものではないが、芳香族ポリイソシアネート化合物及びそのオリゴマーであることが好ましく、その他の脂肪族、脂環式、複素環式のポリイソシアネート化合物及びそのオリゴマーであってもよい。このような(α) 3個以上、5個以下の官能基を有する、数平均分子量2,000以下の有機ポリイソシアネート化合物を反応させた後の反応生成物である「(熱解離性ブロックド)イソシアネー

ト基を有する水性ウレタン化合物」は、樹脂の高分子鎖の間隙へ、より分散しやすくなるからである。

具体例として、脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、エチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等、脂環式ポリイソシアネート化合物としては、シクロブタン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-(イソシアナトメチル)シクロヘキサン等、複素環式ポリイソシアネート化合物としては、1, 3, 5-トリス(2'-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のトリレンジイソシアネート付加物等、芳香族ポリイソシアネート化合物としては、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、メチントリス(4-フェニルイソシアネート)、トリス(4-イソシアナトフェニル)メタン、チオリン酸トリス(4-イソシアナトフェニルエステル)、3-イソプロペニル- α' , α' -ジメチルベンジルイソシアネート及びこれらのオリゴマー混合物、或いはこれらのポリイソシアネート化合物のカルボジイミド、ポリオール及びアロファネート等の変性物等が挙げられる。

これらの中で、芳香族ポリイソシアネート化合物が好ましく、特に好まし

くは、メチレンジフェニルポリイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート等が挙げられる。数平均分子量 2,000 以下のポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートが好ましく、数平均分子量 1,000 以下であるポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートが特に好ましい。このような (α) 3 個以上、5 個以下の官能基を有する、数平均分子量 2,000 以下の有機ポリイソシアネート化合物を反応させた後の反応生成物である「(熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」は、樹脂の高分子鎖の間隙へ、より分散しやすくなるからである。

[0070] 前記 (β) 2 個以上、4 個以下の活性水素基を有する、数平均分子量 5,000 以下の化合物は、特に限定されるものではないが、具体的には下記 (i) から (v i i) よりなる群から選ばれる化合物等が挙げられる：

(i) 2 個以上 4 個以下の水酸基を有する、数平均分子量 5,000 以下の多価アルコール類、

(i i) 2 個以上 4 個以下の第一級及び／又は第二級アミノ基を有する、数平均分子量 5,000 以下の多価アミン類、

(i i i) 2 個以上 4 個以下の第一級及び／又は第二級アミノ基と水酸基を有する、数平均分子量 5,000 以下のアミノアルコール類、

(i v) 2 個以上 4 個以下の水酸基を有する、数平均分子量 5,000 以下のポリエステルポリオール類、

(v) 2 個以上 4 個以下の水酸基を有する、数平均分子量 5,000 以下の、ポリブタジエンポリオール類及びそれらと他のビニルモノマーとの共重合体、

(v i) 2 個以上 4 個以下の水酸基を有する、数平均分子量 5,000 以下の、ポリクロロプレンポリオール類及びそれらと他のビニルモノマーとの共重合体、

(v i i) 2 個以上 4 個以下の水酸基を有する、数平均分子量 5,000 以下のポリエーテルポリオール類である、

多価アミン、

多価フェノール及びアミノアルコール類のC 2～C 4のアルキレンオキサイド重付加物、

C 3以上の多価アルコール類のC 2～C 4のアルキレンオキサイド重付加物、

C 2～C 4のアルキレンオキサイド共重合物、又は

C 3～C 4のアルキレンオキサイド重合物。

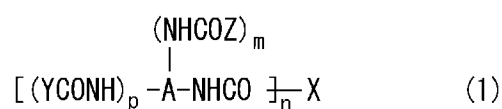
[0071] ここで、前記「(熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」に関して、「活性水素基」とは、好適な条件下に置いたとき、活性水素(原子状水素(水素ラジカル)及び水素化物イオン(ヒドリド))となる水素を含む基のことを指す。前記活性水素基の例としては、アミノ基、水酸基が挙げられる。

[0072] 前記「(δ) 少なくとも1つの活性水素基と、アニオン性、カチオン性、又は非イオン性の少なくとも1つの親水基と、を有する化合物」の、少なくとも1つの活性水素基とアニオン性の少なくとも1つの親水基とを有する化合物としては、特に限定されるものではないが、タウリン、N-メチルタウリン、N-ブチルタウリン、スルファニル酸等のアミノスルホン酸類、グリシン、アラニン等のアミノカルボン酸類等が挙げられる。

[0073] 前記(α)、(β)、(γ)、(δ)を混合して反応させることにより、前記「(熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」を合成する方法は、特に限定されるものではないが、特開昭63-51474号公報に記載の方法等、公知の方法とすることができる。

[0074] 前記「(熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」の好ましい更に別の実施態様は、下記の一般式(1)：

[化2]



[式 (1) 中、

Aは、有機ポリイソシアネート化合物の、活性水素基が脱離した残基、

Xは、2個以上、4個以下の水酸基を有し、数平均分子量5,000以下のポリオール化合物の、活性水素基が脱離した残基、

Yは、熱解離性ブロック剤の、活性水素基が脱離した残基、

Zは、少なくとも1個の活性水素基と、少なくとも1個の塩を生成する基又は親水性ポリエーテル鎖と、を有する化合物の、活性水素基が脱離した残基、

nは、2以上4以下の整数、

p + mは、2以上4以下の整数 ($m \geq 0.25$)、

を表す]で表されることを特徴とする。

上記の「(熱解離性ブロックド)イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」は、(熱解離性ブロックド)イソシアネート基からなる部位と、親水性基を有する親水性の部位を併せ持つ為に、ウレタン化合物の自己水溶性が高まる利点を有するからである。

[0075] ここで、式(1)中のAである「有機ポリイソシアネート化合物の、活性水素基が脱離した残基」の「有機ポリイソシアネート化合物」は、芳香族環を含むことが好ましい。「(熱解離性ブロックド)イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」が樹脂の高分子鎖の間隙へ、より分散しやすくなるからである。

特に限定されるものではないが、例えば、メチレンジフェニルポリイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート等が挙げられる。数平均分子量6,000以下のポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートが好ましく、数平均分子量4,000以下であるポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートが特に好ましい。

[0076] 式(1)中のXである「2個以上、4個以下の水酸基を有し、数平均分子量5,000以下のポリオール化合物の、活性水素基が脱離した残基」の「2個以上、4個以下の水酸基を有し、数平均分子量5,000以下のポリオール

ール化合物」は、特に限定されるものではないが、具体的には下記（i）から（v i）よりなる群から選ばれる化合物等が挙げられる：

（i）2個以上4個以下の水酸基を有する、数平均分子量5,000以下の多価アルコール類、

（i i）2個以上4個以下の第一級及び／又は第二級アミノ基と水酸基を有する、数平均分子量5,000以下のアミノアルコール類、

（i i i）2個以上4個以下の水酸基を有する、数平均分子量5,000以下のポリエステルポリオール類、

（i v）2個以上4個以下の水酸基を有する、数平均分子量5,000以下の、ポリブタジエンポリオール類及びそれらと他のビニルモノマーとの共重合体、

（v）2個以上4個以下の水酸基を有する、数平均分子量5,000以下の、ポリクロロプレンポリオール類及びそれらと他のビニルモノマーとの共重合体、

（v i）2個以上4個以下の水酸基を有する、数平均分子量5,000以下のポリエーテルポリオール類である、

多価アミン、

多価フェノール及びアミノアルコール類のC2～C4のアルキレンオキサイド重付加物、

C3以上の多価アルコール類のC2～C4のアルキレンオキサイド重付加物、

C2～C4のアルキレンオキサイド共重合物、又は

C3～C4のアルキレンオキサイド重合物。

[0077] 前記「（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物」は、特に限定されるものではないが、第一工業製薬（株）製のエラストロン BN27、BN77、BN11等の市販品を用いることもできる。好ましくは、本明細書中の下記実施例では、前記BN77を使用した。

[0078] （（D）エポキシド化合物）

本発明の有機繊維コード用接着剤組成物の一実施態様は、（Ａ）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体と、（Ｄ）エポキシド化合物と、を含む。

前記「（Ｄ）エポキシド化合物」とは、３員環のエーテルであるオキサシクロプロパン（オキシラン）（エポキシ基）を構造式中に持つ化合物のことを指す。

[0079] 前記「（Ｄ）エポキシド化合物」は、前記接着剤組成物において、架橋剤成分として機能する。即ち、接着剤組成物が、「（Ｄ）エポキシド化合物」を含有すると、繊維樹脂表面、（Ｂ）ポリビニルピロリドン系重合体あるいは他の配合物に含まれる水酸基等とエポキシ基との間で、架橋が導入され、接着層の耐破壊抗力の向上、及び高温での接着力において著しい性能向上が見られるようになる。

[0080] また、前記「（Ｄ）エポキシド化合物」は、前記「（Ｃ）（熱解離性ブロック）イソシアネート基を有する水性化合物」と混合して加熱することが好ましい。このような「（Ｄ）エポキシド化合物」と前記「（Ｃ）（熱解離性ブロック）イソシアネート基を有する水性化合物」とを混合して加熱すると、ウレタン結合を主とした前記接着剤組成物に、「（Ｄ）エポキシド化合物」のエポキシ基と、（Ｃ）（熱解離性ブロック）イソシアネート基を有する水性化合物が有するアミン、アルコール、チオール、フェノール、カルボン酸、あるいは（熱解離性ブロックが解離した）イソシアネート等との求核反応による架橋が加わり、高温領域での応力によるクリープやフローが抑制されるようになるからである。

更に又、前記「（Ｄ）エポキシド化合物」のエポキシ基は多官能であることが好ましい。前記抑制の効果が高まり、前記接着剤組成物による接着剤層の耐破壊抗力がより高まり、高温での接着力もより高くなるからである。

[0081] 前記「（Ｄ）エポキシド化合物」は、１分子中に２個以上のエポキシ基を含む化合物であることが好ましい。特に好ましくは１分子中に４個以上のエポキシ基を含む化合物である。この理由は、エポキシ基が多官能となり、前

記のとおり、接着剤組成物による接着剤層の耐破壊抗力がより高まり、高温での接着力もより高くなるからである。

[0082] 前記「(D) エポキシド化合物」の具体例としては、例えば、ジエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリエチレン・ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテル、グリセロール・ポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン・ポリグリシジルエーテル、ポリグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ペンタエリチオール・ポリグリシジルエーテル、ジグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等の多価アルコール類と、エピクロルヒドリンとの反応生成物；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。好ましくは、多価アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応生成物、又はノボラック型エポキシ樹脂である。

前記ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ樹脂は、市販の薬品を用いることができる。

[0083] 前記「(D) エポキシド化合物」は、水に溶解させて、又は乳化により水に分散させて使用することができる。例えば、前記「(D) エポキシド化合物」をそのまま水に溶解することができる。又は、前記「(D) エポキシド化合物」を必要に応じて少量の溶媒に溶解し、該溶解液を、公知の乳化剤（例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物等）を用いて水に乳化することで、乳化液とすることができる。

[0084] 前記「(D) エポキシド化合物」の含有量（固形分含有量）は、特に限定はされるものではないが、0.1質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは0.4質量%以上で、特に好ましくは1.0質量%ある。また4

0質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは30質量%以下である。0.1質量%以上であれば、樹脂と被覆ゴム組成物の接着性がより良好なものになるからである。又、40質量%以下であれば、接着剤組成物に配合するゴムラテックス等の他の成分の量を、相対して一定以上確保することが可能となり、その結果、被着ゴムとの接着性がより良好となるからである。

[0085] <ゴム－樹脂間接着剤組成物の製造方法>

本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物は、

(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、

(B) ポリビニルピロリドン系重合体と、

前記(E) 熱架橋性化合物を含むことを特徴とし、

好ましくは、前記(E) 熱架橋性化合物として、(C) (熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性化合物、又は、(D) エポキシド化合物を含有するが、前記接着剤組成物を製造するにあたっては、(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス、(B) ポリビニルピロリドン系重合体、(α) 熱架橋性化合物〔好ましくは、(C) (熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性化合物、又は、(D) エポキシド化合物〕を任意の順序で混合することができる。

[0086] ただし、前記「(D) エポキシド化合物」は、水と混合すると、エポキシ基が水と反応して、次第に架橋剤としての機能が失活していく傾向がある。その為、前記「(D) エポキシド化合物」を水と混合した後は、当該接着剤組成物を、なるべく早く、樹脂の被覆処理に供することが好ましい。具体的には、前記「(D) エポキシド化合物」を水と混合した後、1から2日以内に、当該接着剤組成物を、樹脂の被覆処理に供することがより好ましい。

[0087] 本発明の接着剤組成物は、特に限定されるものではないが、例えば、「(B) ポリビニルピロリドン系重合体」を水で溶解した後、これを「(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」と混合して冷却し、さらに「(C) (熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性化合物」、又は、

(D) エポキシド化合物、と混合することで製造することができる。好ましくは、「(B) ポリビニルピロリドン系重合体」を水で溶解した後、これを「(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」、又は、(D) エポキシド化合物、と混合して、更に「(C) (熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性化合物」と混合することで製造することができる。

[0088] 本発明の接着剤組成物において、「(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」と「(B) ポリビニルピロリドン系重合体」との混合質量比〔(A) : (B)〕は、特に限定されるものではないが、100 : 0.1 から 100 : 25 の範囲にあることが好ましく、100 : 0.2 から 100 : 15 の範囲にあることがより好ましい（両端の混合質量比も含む）。

前記混合質量比が 100 : 0.1 以上であれば（比の値として 1000 以下であれば）、「(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」の周囲に「(B) ポリビニルピロリドン系重合体」を架橋することができるからである。

また、前記混合質量比が 100 : 25 以下であれば（比の値として 10 以上であれば）、「(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」の周囲に形成される「(B) ポリビニルピロリドン系重合体」による架橋が過剰となりすぎず、樹脂表面に被覆した接着剤組成物層が硬くなり過ぎることなく、タイヤ走行時の回転による繰返し歪下での接着剤組成物の材質劣化が少なく接着性を好適に保持できるからである。

[0089] 本発明の接着剤組成物において、「(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」と「(E) 熱架橋性化合物」〔好ましくは、「(C) (熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性化合物」あるいは「(D) エポキシド化合物」〕との混合質量比は、特に限定されるものではないが、「(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」と「(E) 熱架橋性化合物」との質量比〔(A) : (E)〕は、100 : 5 から 100 : 300 の範囲にあることが好ましく、100 : 15 から 100 : 150 の範囲にあることがより好ましく、100 : 20 から 100 : 80 の範囲にあることが更に

より好ましい（両端の混合質量比も含む）。

前記混合質量比が100：5以上であれば（比の値として20以下であれば）、接着剤組成物中における「（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」が占める比が大きくなりすぎず、前記接着剤組成物による接着剤層の耐破壊抗力を十分に保つことができ、歪下での接着性の低下を防止することができるからである。

又、前記混合質量比が100：300以下であれば（比の値として1／3以上であれば）、接着剤組成物中における「（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」が占める比が低くなりすぎず、樹脂の被着体である被覆ゴム組成物と接着剤組成物とを共加硫して接着させる際に、前記被着体である被覆ゴム組成物と前記「（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」とが良好に相溶し、その結果、前記被着体である被覆ゴム組成物と前記接着剤組成物との間の接着性が十分に高いものとなるからである。

[0090] また、前記（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス、（B）ポリビニルピロリドン系重合体、（E）熱架橋性化合物は、水性であることが好ましい。環境への汚染が少ない水を溶媒に使用することができるからである。

[0091] ＜有機繊維コードーゴム複合体＞

本発明の有機繊維コードーゴム複合体を、図1を参照しながら詳細に説明をする。

[0092] 図1は、本発明のある実施形態における、本発明の有機繊維コードーゴム複合体の一例を示した断面概略図である。有機繊維コードーゴム複合体31は、有機繊維コード1の外径方向外側表面が、本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物2による接着剤層32で被覆されている。そして、前記有機繊維コード1は、前記ゴム－樹脂間接着剤組成物2による接着剤32を介して、更にその外径方向外側にある被覆ゴム組成物33と接着し、本発明の有機繊維コードーゴム複合体31が形成される。

[0093] なお、本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物を用いたゴムの補強材の形態は

、前記有機繊維コードーゴム複合体に加えて、フィルム、短繊維、不織布等の形態とすることもできる。

[0094] 本発明の有機繊維コードーゴム複合体を構成する有機繊維コードは、上述した通りである。

一方、本発明の有機繊維コードーゴム複合体を構成する被覆ゴム組成物は、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ものが好ましい。ここで、ゴム成分としては、特に限定はなく、例えば、天然ゴムの他、ポリイソプレンゴム（ＩＲ）、ポリブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）等の共役ジエン系合成ゴム、更には、エチレンープロピレン共重合体ゴム（ＥＰＭ）、エチレンープロピレンージエン共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）、ポリシロキサンゴム等が挙げられる。これらの中でも、天然ゴム及び共役ジエン系合成ゴムが好ましい。又、これらゴム成分は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0095] 本発明の有機繊維コードーゴム複合体は、有機繊維コードを、本発明にかかるゴムー樹脂間接着剤組成物で被覆して接着剤層を形成し、前記ゴムー樹脂間接着剤組成物中の「（Ａ）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス」と、前記有機繊維コードの被着体である被覆ゴム組成物中のゴム成分とを共加硫して接着させることにより、製造する。

[0096] 前記有機繊維コードを、本発明にかかるゴムー樹脂間接着剤組成物で被覆する方法としては、特に限定されるものではないが、前記ゴムー樹脂間接着剤組成物に前記有機繊維コードを浸漬する方法、前記ゴムー樹脂間接着剤組成物を前記有機繊維コードにハケで塗布する方法、前記ゴムー樹脂間接着剤組成物を前記有機繊維コードにスプレーする方法等があり、必要に応じて適切な方法を選択することができる。

[0097] 前記有機繊維コードを、前記ゴムー樹脂間接着剤組成物で被覆する際には、前記ゴムー樹脂間接着剤組成物を種々の溶剤に溶解して粘度を下げると、

被覆が容易になるため好ましい。前記ゴム－樹脂間接着剤組成物の粘度を下げるための前記溶剤は、主に水からなると環境的に好ましい。

[0098] ここで、前記ゴム－樹脂間接着剤組成物による接着剤層の厚さは、特に限定されるものではないが、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

なお、接着処理による接着剤組成物の付着量が厚くなるとタイヤ転動下での接着耐久性が低下する傾向がある。この理由は、被着する繊維材料の界面の接着剤組成物は、繊維材料の剛性が高いため歪による応力を負担することにより比較的に変形小さくなるが、界面から離れるに従って歪による変形が大きくなるためである。被着ゴム材料に比べて接着剤組成物は熱硬化性縮合物を多く含むため、硬くもろいことにより繰り返し歪下での接着疲労が大きくなりやすい。以上より、接着剤組成物層の平均厚さは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

又、前記有機繊維コードに含浸したゴム－樹脂間接着剤組成物の濃度は、特に限定されるものではないが、前記有機繊維コードの質量に対して、 5.0 質量%以上、 25.0 質量%以下であることが好ましく、 7.5 質量%以上、 20.0 質量%以下であることがより好ましい（何れも固形分換算値）。

[0099] 前記ゴム－樹脂間接着剤組成物で被覆した有機繊維コードは、例えば、 100°C 以上、 210°C 以下の温度で乾燥させた後、有機繊維コードの高分子鎖のガラス転移温度（典型的には、該高分子鎖の〔融解温度： -70°C 〕）以上、〔融解温度： -10°C 〕以下の温度）以上で熱処理を行うことが好ましい。

この好ましい理由としては、前記有機繊維コードの高分子鎖のガラス転移温度以上であれば、前記有機繊維コードの高分子鎖の分子運動性が良好となり、前記ゴム－樹脂間接着剤組成物の中の接着促進剤（ (α) 熱架橋性化合物）と、前記有機繊維コードの高分子鎖とが、十分な相互作用を行えるために、前記ゴム－樹脂間接着剤組成物と前記有機繊維コードとの間の接着力が

十分に得られるからである。

前記有機繊維コードは、予め電子線、マイクロ波、コロナ放電、プラズマ処理等の前処理加工されたものでもよい。

- [0100] 本発明の有機繊維コードーゴム複合体において、樹脂材料は、フィルム、コード、ケーブル、フィラメント、フィラメントチップ、コード織物、帆布等のいずれの形態でも良い。特にタイヤ物品やコンベアベルトなどゴム物品補強には、前記樹脂が複数のフィラメントを撚り合わせてなるコードが好適に用いられる。また、かかるコードは、合成繊維が上撚りと下撚りを有し、下撚りの撚係数が1, 300~2, 500であり、上撚りの撚係数が900~1, 800であることが好ましい。本発明においては、前記有機繊維コードが、撚構造1670dtex/2、上撚数40回/10cm、下撚数40回/10cmのポリエチレンテレフタレータのタイヤコードであり、前記タイヤコードに、前記タイヤコードの質量に対し、前記ゴムー樹脂間接着剤組成物を、付着させた、有機繊維コードーゴム複合体であることが好ましい。
- [0101] 最後に、前記ゴムー樹脂間接着剤組成物で被覆した有機繊維コードは、前記ゴムー樹脂間接着剤組成物中の(A)不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、前記有機繊維コードの被着体である被覆ゴム組成物中のゴム成分とを共加硫して接着させる。
- [0102] 前記被覆ゴム組成物中のゴム成分の共加硫では、例えば、硫黄、テトラメチルチラリウムジスルフィド、ジペンタメチレンチラリウムテトラサルファイド等のチラリウムポリサルファイド化合物、4,4-ジチオモルフォリン、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾキノンジオキシム、環式硫黄イミドなど有機加硫剤が挙げられる。中でも、硫黄を用いることが好ましい。又、前記被覆ゴム組成物中のゴム成分には、ゴム業界で通常的に用いられるカーボンブラック、シリカ、水酸化アルミニウム等の充填剤、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤等の各種配合剤を、適宜配合することができる。
- [0103] また、本発明のゴムー樹脂間接着剤組成物は、有機繊維コード等の合成樹脂材料の被着体及び/又は被覆ゴム組成物の被着体、に含まれる加硫剤が前

記ゴム－樹脂間接着剤組成物へ移行し、移行してきた前記加硫剤により、前記ゴム－樹脂間接着剤組成物が架橋されることを特徴とする接着方法においても、接着の効果が得られることは言うまでもない。

[0104] <タイヤ>

本発明のタイヤは、本発明の有機繊維コードーゴム複合体を用いたものである。

[0105] なお、本発明のゴム－樹脂間接着剤組成物、及び、本発明の有機繊維コードーゴム複合体は、上述したタイヤだけでなく、コンベアベルト、ベルト、ホース、空気バネ等のあらゆるゴム物品にも適用することができる。

実施例

[0106] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0107] ((A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス)

以下の比較例、実施例においては、(A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスとして、ビニルピリジーン－スチレン－ブタジエン共重合体ラテックスを、特開平9-78045号公報に記載の比較例1に準拠して、以下の通り調製し、使用した。

窒素置換した5リットル容量のオートクレーブに、脱イオン水130質量部、ロジン酸カリウム4.0質量部を仕込み溶解した。これに、ビニルピリジン単量体15質量部、スチレン15質量部、及びブタジエン70質量部組成の単量体混合物と、t-ブチルメルカプタン0.60質量部を仕込み、乳化した。その後、50℃に昇温させ、過硫酸カリウム0.5質量部を加え、重合を開始した。単量体混合物の反応率が90%に達した後、ヒドロキノン0.1質量部を加え、重合を停止した。次に、減圧下、未反応単量体を除去し、固形分濃度41質量%のビニルピリジーン－スチレン－ブタジエン共重合体ラテックスを得た。

[0108] ((B) ポリビニルピロリドン系重合体水溶液)

以下の比較例、実施例においては、(B) ポリビニルピロリドン系重合体

としてピッツコール K-30L（ポリビニルピロリドン、K値30、重量平均分子量：45,000、30%水溶液、第一工業製薬株式会社製）をそのまま用いた。

[0109] （（C）（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物）

以下の比較例、実施例においては、（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物として、第一工業製薬株式会社製の商品名「エラストロン BN77」〔（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物、ブロック剤熱解離温度：約160℃、pH：8.0、固形分濃度：31質量％〕をそのまま用いた。

[0110] （（D）エポキシド化合物）

以下の比較例、実施例においては、（D）エポキシド化合物として、ソルビトールポリグリシジルエーテルである、ナガセケムテック（株）製の商品名「デナコール EX-614B」（分子量：949、エポキシ当量：173、固形分濃度：100質量％）を、脱イオン水で希釈して、固形分濃度10質量％の水溶液を製造し、該水溶液を接着剤組成物の調製に使用した。

[0111] ＜ラテックス接着剤組成物（比較例1）の調製＞

前記（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、水と、を固形分濃度が18質量％となるように量を調節して混合した後、十分に攪拌を行い、ラテックス接着剤組成物（比較例1）を得た。

[0112] ＜ラテックスー水性ウレタン接着剤組成物（比較例2）の調製＞

前記（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、前記（C）（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物と、を表1に示すように配合し、接着剤組成物の固形分濃度が18質量％となるように水で量を調節して混合した後、十分に攪拌を行い、ラテックスー水性ウレタン接着剤組成物（比較例2）を得た。

[0113] ＜ラテックスーエポキシド化合物接着剤組成物（比較例3）の調製＞

前記（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、前記（D）エポキシド化合物と、を表1に示すように配合し、接着剤組成物の固形分濃度が

18質量%となるように水で量を調節して混合した後、十分に攪拌を行い、ラテックスーエポキシド化合物接着剤組成物（比較例3）を得た。

[0114] <接着剤組成物（実施例1～2）の調製>

表1に示すように、各所定の（A）不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックス、（B）ポリビニルピロリドン系重合体、（C）（熱解離性ブロックド）イソシアネート基を有する水性化合物（実施例1）、又は（D）エポキシド化合物（実施例2）を、この順番にて配合し、接着剤組成物の固形分濃度が18質量%となるように水で量を調節して混合した後、十分に攪拌を行い、本発明の一実施形態である接着剤組成物（実施例1～2）を得た。

[0115] <タイヤコードーゴム複合体の作製>

有機繊維コードとして、撚構造1670dtex／2、上撚数40回／10cm、下撚数40回／10cmのポリエチレンテレフタレート製のタイヤコードを用いた。

前記タイヤコードを、比較例1～3、実施例1～2の各接着剤組成物に浸漬し、前記タイヤコードに含浸した接着剤組成物の濃度が、前記有機繊維コードの質量に対して、3.8質量%となるようにした。次いで、乾燥（150℃、60秒）後に、接着加熱（240℃、0.8Kg／本、60秒）処理に供し、比較例1～3、実施例1～2の各接着剤組成物で被覆されたタイヤコードを取得した。

そして、上記の通り取得したタイヤコードを、未加硫の配合ゴム組成物に埋め込み、160℃×20分で共加硫することで、サンプルとなるタイヤコードーゴム複合体を作製した。

なお、被覆用の未加硫のゴム組成物としては、天然ゴム、スチレンーブタジエンゴム、カーボンブラック、加硫系薬品等を含むゴム組成物を用いた。

[0116] <評価>

（1）絞りロールへの付着量

有機繊維コードである前記ポリエチレンテレフタレートタイヤコードに対し、比較例1～3及び実施例1～2の各有機繊維コード用接着剤組成物を貯

留する浸漬処理機にて、2000 m連続処理を施し、絞りロール上に、比較例 1 ～ 3、実施例 1 ～ 2 の各有機繊維コード用接着剤組成物が付着した量を目視した。評価については、目視結果を以下の5段階で評価し、結果を表 1 に示す。なお、評価結果については、付着量が少ないほど作業性が良好であることを示す。

特大：付着が特に多い

大：付着が多い

中：付着が中程度

少：付着が少ない

微少：付着が非常に少ない

[0117] (2) 接着力

比較例 1 ～ 3、実施例 1 ～ 2 の各接着剤組成物を使用して得られたタイヤコードーゴム複合体を 300 mm/分の速度にて引張することで、タイヤコードを前記タイヤコードーゴム複合体から剥離し、前記タイヤコード 1 本あたりの剥離抗力を求めて、これを接着力 (N/本) とした。得られた結果を表 1 に示す。

[0118] (3) 被覆ゴムの付着状態

上記タイヤコードーゴム複合体から剥離させたタイヤコードについて、被覆ゴムの付着状態を目視観察し、下記基準に従いスコア付けを行った。得られた結果を表 1 に示す。

A+：ゴム付着率：100%、加硫物からコードを剥離できずにコードが切れる

A：ゴム付着率：80%以上、100%未満

B：ゴム付着率：60%以上、80%未満

C：ゴム付着率：40%以上、60%未満

D：ゴム付着率：20%以上、40%未満

E：ゴム付着率：20%未満

[0119] 比較例 1 ～ 3、実施例 1 ～ 2 の接着剤組成物の各配合と、その接着性評価

の結果を、下記表 1 に示す。

[0120] [表1]

	構成要素		比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2
接着剤組成物の固形成分の組成 (質量%)	(A)	ビニルピリジンラテックス *A1	100.0	63.0	75.0	58.0	70.0
	(B)	ポリビニルピロリドン *B1	-	-	-	5.00	5.00
	(C)	水性ウレタン化合物 *C1	-	37.0	-	37.0	-
	(D)	エポキシド化合物 *D1	-	-	25.0	-	25.0
接着剤組成物の溶液状態での組成 (質量%)	(A)	ビニルピリジンラテックス *A1	43.90	27.66	32.93	25.47	30.73
	(B)	ポリビニルピロリドン *B1	-	-	-	3.00	3.00
	(C)	水性ウレタン化合物 *C1	-	21.49	-	21.49	-
	(D)	エポキシド化合物 *D1	-	-	45.00	-	45.00
	水		56.10	50.86	22.08	50.06	21.27
接着組成物の固形分濃度 (質量%)			18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
評価結果	絞りロールへの付着量		特大	大	大	少	微少
	接着力 (N/本)		4.39	5.43	5.97	16.22	12.49
	被覆ゴムの付着状態		E	D	D	A	B

[0121] *A1: ビニルピリジンラテックス、上記の方法で合成したビニルピリジンスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、固形分濃度: 41質量%

*B1: ポリビニルピロリドン、第一工業製薬株式会社製、商品名「ピツコールK-30L」、数平均分子量45,000、K値27~33、固形分濃度30質量%

*C1: イソシアネート化合物、第一工業製薬株式会社製、商品名「エラストロンBN77」、(熱解離性ブロックド)イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物、ブロック剤熱解離温度: 約160℃、pH: 8.0、固形分濃度: 31質量%

*D1: エポキシド化合物、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ナガセケムテック株式会社製、商品名「デナコールEX-614B」、分子量: 949、エポキシ当量: 173、濃度: 10質量%の水溶液に希釈して使用

[0122] 表2から、(A)不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、(B)ポリビニルピロリドンと、(C)(熱解離性ブロックド)イソシアネート基を有する水性化合物又は(D)エポキシド化合物と、を含む接着剤組成物は、有機繊維コードと被覆ゴム組成物との間の接着性が良好であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0123] 本発明により、

(1) レゾルシン及びホルムアルデヒドを用いないことによって、環境負荷が少ない、

(2) 有機繊維コードと被覆ゴム組成物の接着性が良好、
という効果が得られるゴム－樹脂間接着剤組成物が提供される。

又、併せて、前記ゴム－樹脂間接着剤組成物で被覆した有機繊維コードを用いた有機繊維コードーゴム複合体、及び前記有機繊維コードーゴム複合体を用いたタイヤも提供される。従って、本発明は、タイヤ等のゴム物品を製造する産業分野において利用可能である。

符号の説明

- [0124] 1 : 有機繊維コード
2 : ゴム－樹脂間接着剤組成物
3 1 : 有機繊維コードーゴム複合体
3 2 : ゴム－樹脂間接着剤組成物による接着剤層
3 3 : 被覆ゴム組成物

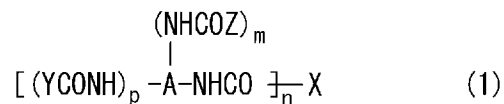
請求の範囲

- [請求項1] (A) 不飽和ジエンを有する合成ゴムラテックスと、
(B) ポリビニルピロリドン系重合体と、
(E) 熱架橋性化合物と、
を含むことを特徴とする、ゴム－樹脂間接着剤組成物。
- [請求項2] レゾルシンを含まないことを特徴とする、請求項1に記載のゴム－樹脂間接着剤組成物。
- [請求項3] 前記(E) 熱架橋性化合物が、
(C) (熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性化合物、又は、
(D) エポキシド化合物であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のゴム－樹脂間接着剤組成物。
- [請求項4] 前記(C) (熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性化合物が、(熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物であることを特徴とする、請求項3に記載のゴム－樹脂間接着剤組成物。
- [請求項5] 前記(熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性ウレタン化合物が、
(α) 3個以上、5個以下の官能基を有する、数平均分子量が2,000以下の有機ポリイソシアネート化合物、
(β) 2個以上、4個以下の活性水素基を有する、数平均分子量が5,000以下の化合物、
(γ) 熱解離性ブロック剤、並びに、
(δ) 少なくとも1つの活性水素基と、アニオン性、カチオン性、又は非イオン性の少なくとも1つの親水基と、を有する化合物、
を、(α)、(β)、(γ)及び(δ)の総和量に対する、それぞれの混合比率が、
(α) については、40質量%以上、85質量%以下、

(β) については、5 質量%以上、35 質量%以下、
 (γ) については、5 質量%以上、35 質量%以下、及び
 (δ) については、5 質量%以上、35 質量%以下、
 になるように混合して、反応させた後の反応生成物であり、
 且つ、イソシアネート基 (—NCO) の分子量を42としたときの
 、前記反応生成物中における、(熱解離性ブロックド) イソシアネート
 基の構成比率が、0.5 質量%以上、11 質量%以下であることを
 特徴とする、請求項4に記載のゴム—樹脂間接着剤組成物。

[請求項6] 前記(熱解離性ブロックド) イソシアネート基を有する水性ウレタン
 化合物が、下記一般式(1)：

[化1]



[式(1)中、

Aは、有機ポリイソシアネート化合物の、活性水素基が脱離した残基、

Xは、2個以上、4個以下の水酸基を有する、数平均分子量が5,000以下のポリオール化合物の、活性水素基が脱離した残基、

Yは、熱解離性ブロック剤の、活性水素基が脱離した残基、

Zは、少なくとも1つの活性水素基と、少なくとも1つの塩を生成する基又は親水性ポリエーテル鎖と、を有する化合物の、活性水素基が脱離した残基、

nは、2以上4以下の整数、

p+mは、2以上4以下の整数 (m ≥ 0, 25)

を表す]で表されることを特徴とする、請求項4に記載のゴム—樹脂間接着剤組成物。

[請求項7] 前記(D)エポキシド化合物が、1分子中に2個以上のエポキシ基

を有することを特徴とする、請求項3～6のいずれか一項に記載のゴム－樹脂間接着剤組成物。

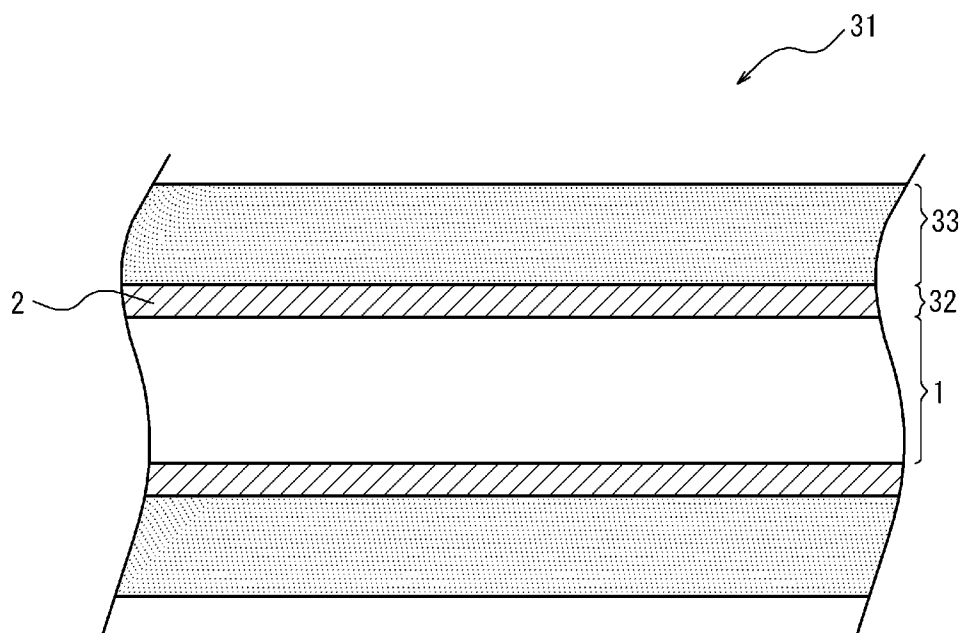
[請求項8] 前記（D）エポキシド化合物が、多価アルコール類とエピクロロヒドリンとの反応生成物であることを特徴とする、請求項3～7のいずれか一項に記載のゴム－樹脂間接着剤組成物。

[請求項9] 前記（B）ポリビニルピロリドン系重合体のK値（フィケンチャー法による分子量の大きさを表わす値）が、10～100であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか一項に記載のゴム－樹脂間接着剤組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載のゴム－樹脂間接着剤組成物で被覆した有機繊維コードを用いたことを特徴とする、有機繊維コード－ゴム複合体。

[請求項11] 請求項10に記載の有機繊維コード－ゴム複合体を用いたことを特徴とする、タイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C 1/00(2006.01)i; **C09J 109/04**(2006.01)i; **C09J 139/06**(2006.01)i; **D06M 13/11**(2006.01)i; **D06M 13/395**(2006.01)i; **D06M 15/21**(2006.01)i; **D06M 15/693**(2006.01)i; **B60C 9/00**(2006.01)i

FI: C09J109/04; B60C1/00 Z; B60C9/00 A; C09J139/06; D06M15/693; D06M15/21; D06M13/395; D06M13/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C1/00; C09J109/04; C09J139/06; D06M13/11; D06M13/395; D06M15/21; D06M15/693; B60C9/00

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
X	JP 2009-132383 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 18 June 2009 (2009-06-18) claims 1, 3-4, 6, paragraphs [0006], [0008], [0010], examples 1, 2	1, 3, 7-8, 10-11
Y		1-11
Y	JP 2012-224962 A (BRIDGESTONE CORP) 15 November 2012 (2012-11-15) claim 1, paragraphs [0010]-[0017], examples 1, 2	1-11
A	JP 2013-064037 A (BRIDGESTONE CORP) 11 April 2013 (2013-04-11) claims	1-11
A	JP 2011-069020 A (BRIDGESTONE CORP) 07 April 2011 (2011-04-07) claims	1-11
A	JP 2010-255153 A (BRIDGESTONE CORP) 11 November 2010 (2010-11-11) claims	1-11

☐ 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
“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

22 November 2021

Date of mailing of the international search report

07 December 2021

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/JP2021/034431

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2009-132383	A	18 June 2009	US 2009/0139630 A1 claims 1, 3-4, 6, paragraphs [0007]-[0008], [0011], [0013], examples 1, 2 EP 2065220 A1 CN 101445022 A KR 10-2009-0056855 A	
JP	2012-224962	A	15 November 2012	(Family: none)	
JP	2013-064037	A	11 April 2013	(Family: none)	
JP	2011-069020	A	07 April 2011	(Family: none)	
JP	2010-255153	A	11 November 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B60C 1/00(2006.01)i; C09J 109/04(2006.01)i; C09J 139/06(2006.01)i; D06M 13/11(2006.01)i; D06M 13/395(2006.01)i; D06M 15/21(2006.01)i; D06M 15/693(2006.01)i; B60C 9/00(2006.01)i FI: C09J109/04; B60C1/00 Z; B60C9/00 A; C09J139/06; D06M15/693; D06M15/21; D06M13/395; D06M13/11		
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）） B60C1/00; C09J109/04; C09J139/06; D06M13/11; D06M13/395; D06M15/21; D06M15/693; B60C9/00		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）		
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
X	JP 2009-132383 A（ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー） 18.06.2009（2009-06-18） 請求項1、3-4、6、段落6、8、10、実施例1、2	1, 3, 7-8, 10-11
Y		1-11
Y	JP 2012-224962 A（株式会社ブリヂストン）15.11.2012（2012-11-15） 請求項1、段落10-17、実施例1、2	1-11
A	JP 2013-064037 A（株式会社ブリヂストン）11.04.2013（2013-04-11） 特許請求の範囲	1-11
A	JP 2011-069020 A（株式会社ブリヂストン）07.04.2011（2011-04-07） 特許請求の範囲	1-11
A	JP 2010-255153 A（株式会社ブリヂストン）11.11.2010（2010-11-11） 特許請求の範囲	1-11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 22. 11. 2021		国際調査報告の発送日 07. 12. 2021
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） 桜田 政美 4Z 3771 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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/JP2021/034431

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2009-132383	A	18.06.2009	US 2009/0139630 A1 claims 1, 3-4, 6, paragraphs 7-8, 11, 13, EXAMPLES 1, 2 EP 2065220 A1 CN 101445022 A KR 10-2009-0056855 A	
JP	2012-224962	A	15.11.2012	(ファミリーなし)	
JP	2013-064037	A	11.04.2013	(ファミリーなし)	
JP	2011-069020	A	07.04.2011	(ファミリーなし)	
JP	2010-255153	A	11.11.2010	(ファミリーなし)	