



(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 I426115 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：098111924

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl. : C09J161/12 (2006.01)

C09J109/08 (2006.01)

C09J163/00 (2006.01)

C09J175/04 (2006.01)

C08J5/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/14

歐洲專利局

08007332.3

(71)申請人：E M S 專利股份有限公司 (瑞士) EMS-PATENT AG (CH)

瑞士

(72)發明人：庫爾茲 肯特 (CH)

(74)代理人：李品佳

(56)參考文獻：

EP 1270799A1

US 2002/0122938A1

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

用於處理強化性鑲嵌物之黏著劑配方及方法

ADHESIVE FORMULATION AND ALSO METHOD FOR THE TREATMENT OF REINFORCING INSERTS

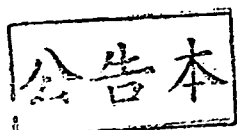
(57)摘要

本發明係關於一種黏著劑配方，其形式為分散性水溶液，其固體物質含量佔該黏著劑配方之 10 至 40 個重量百分比，其係用於處理強化性聚合物產物製造之強化性鑲嵌物，於其中 100 個重量百分比之固體物質含有

- a) 1 至 20 個重量百分比之雙酚 A-環氧-酚醛樹脂，
- b) 0 至 20 個重量百分比之完全或部份封閉之異氰酸酯，
- c) 60 至 92 個重量百分比之間苯二酚-甲醛-膠乳(RFL)。

The present invention relates to an adhesive formulation in the form of an aqueous dispersion with a solids content of 10 to 40% by weight relative to the adhesive formulation, for the treatment of reinforcing inserts for the production of reinforced polymer products, 100% by weight of the solids containing

- a) 1 to 20% by weight of a bisphenol A epoxy novolak,
- b) 0 to 20% by weight of an entirely or partially blocked isocyanate,
- c) 60 to 92% by weight of a resorcinol formaldehyde latex (RFL).



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98111924 (2006.01)

※申請日： 98.4.10 ※IPC 分類： (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) (2006.01)

用於處理強化性鑲嵌物之黏著劑配方及方法 (2006.01)

Adhesive formulation and also method for the treatment of
reinforcing inserts (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種黏著劑配方，其形式為分散性水溶液，其固體物質含量佔該黏著劑配方之 10 至 40 個重量百分比，其係用於處理強化性聚合物產物製造之強化性鑲嵌物，於其中 100 個重量百分比之固體物質含有

- a) 1 至 20 個重量百分比之雙酚 A-環氧-酚醛樹脂，
- b) 0 至 20 個重量百分比之完全或部份封閉之異氰酸酯，
- c) 60 至 92 個重量百分比之間苯二酚-甲醛-膠乳(RFL)。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to an adhesive formulation in the form of an aqueous dispersion with a solids content of 10 to 40% by weight relative to the adhesive formulation, for the treatment of reinforcing inserts for the production of reinforced polymer products, 100% by weight of the solids containing

- a) 1 to 20% by weight of a bisphenol A epoxy novolak,
- b) 0 to 20% by weight of an entirely or partially blocked isocyanate,
- c) 60 to 92% by weight of a resorcinol formaldehyde latex (RFL).

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

本案無圖式

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於處理強化性鑲嵌物之新黏著劑配方，其被用於強化性聚合物產物之製造，於其中該黏著劑配方含有一雙酚 A-環氧-酚醛樹脂。

強化性鑲嵌物可被使用之形式例如為纖維、合股線、簾線、織布或針織物。

【先前技術】

於製造具強化性纖維之橡膠產品或具強化性纖維之熱塑性彈性橡皮之產品時，被證明有利之作法係使用一黏著劑改良織品製成之強化性鑲嵌物及彈性橡皮間之黏著性。重要的是該黏著劑尤其被使用於輪胎簾布及其他具強化性纖維之承載高度負荷之複合材料之範疇內。尤其於此應用範疇，由目前已知之技術水準係使用間苯二酚-甲醛-膠乳系統(RFL)於合成纖維與橡膠產品之間做黏結。

此黏結之過程可以單一步驟之方法或以二步驟式之方法為之。但實際上顯示係基本上尤其於未經活化之聚酯纖維上，僅有二步驟式之方法可得到令人滿意之結果。於二步驟式之方法上，其第一階段係先將纖維依此方式進行活化以使其被塗被環氧化物及/或異氰酸酯。此塗被之步驟通常係以一分散性水溶液完成，其中於該分散性水溶液內含有特定固體物質含量之異氰酸酯及/或環氧化物。隨於第一階段之後，然後於第二階段中係塗被一層間苯二酚-甲醛-膠乳系統。此二步驟式之方法確保於第一步驟中纖維完全被活化，以使塗被環氧化物及/或異氰酸酯之結果為於纖維之表面上形成具活性且具功能之官能基，故而於第二階段中可用膠乳進行處理。使用 RFL 處理同樣需要用到一分散性水溶液。

然而，二步驟式之方法於程序上相當昂貴，且於製備二分離之分散液及其等之操作亦有困難。

因此亦無遺漏試驗以單一階段程序之方式進行處理。單一階段系統例如於美國專利案 US 2002/0122938 及 US 3,419,450 中有所論述。

單一階段系統，亦即使用一含 RFL 及環氧化物及異氰酸酯之分散性水溶液，實際上尚無法實現。此單一階段系統之缺點，正如其等例如亦於美國專利案 US 2002/0122938 中所論述，必須被提及者是該分散液於幾個鐘頭後例如因為沉澱或凝結成團塊而變得不均勻，該現象亦造成組成上之改變。因此造成黏著度值下降、強化性鑲嵌物被附上髒污、真空吸口阻塞或於強化性鑲嵌物之輸送輪上形成覆蓋層，所以此單一階段系統僅具有不夠長久之有效使用期。有效使用期係指於此時間內黏著劑配方維持於均勻之狀態且達到良好之黏著力，因此可於毫無問題下及改善生產力下被使用。

依塗被機充填量之大小不同，使用者要求有效使用期至少為 6 至 12 個小時。

【發明內容】

有鑑於此，所以本發明之目的係提出一種黏著劑配方，其可以單一階段系統之形式被使用，於其中該黏著劑配方應該要有至少 6 小時之有效使用期。此外，該黏著劑配方還應該於強化性鑲嵌物上，較偏好於聚酯類-強化性鑲嵌物上，尤其於聚對苯二甲酸乙二酯-強化性鑲嵌物上具有良好之潤濕性及良好之黏著性，於其中該強化性鑲嵌物可為經過活化或未經活化。本發明之另一目的係提供一種用於處理強化性聚合物產物製造之強化性鑲嵌物，尤其是輪胎簾布、輸送簾線或三角皮帶簾線之方法。此等強化性聚

合物產物於強化性鑲嵌物及基質，如橡膠或熱塑性彈性橡皮或熱塑性彈性體之間具有良好之黏著性。

關於黏著劑配方之目的係根據申請專利範圍第 1 項所述之特徵而解決，而關於方法之目的則係根據申請專利範圍第 11 項所述之特徵而解決。

根據本發明因此提出一單一階段系統之黏著劑分散液用於處理強化性聚合物產物製造之強化性鑲嵌物，該分散液於配方中除含異氰酸酯及間苯二酚-甲醛-膠乳(RFL)等環氧化物之外，還含有一經過選擇之環氧化物，即以固體為其形式之雙酚 A-環氧-酚醛樹脂。

本發明之申請人可指出，以此經過特別選擇之配方可使有效使用期延長至至少 6 小時，較偏好至至少 24 小時，特別偏好至至少 48 小時，十分特別偏好至至少 72 小時，尤其至至少 100 小時。而令人意外之發現是，於上述被延長之有效使用期亦同樣達到良好之黏著度值。

根據本發明黏著劑配方之優點還有其等不會形成沉澱及凝結成團塊、塗被之厚度均等、不會使強化性鑲嵌物被附上髒污及不會於強化性鑲嵌物之輸送輪上形成覆蓋層。此外，使用根據本發明之黏著劑配方還可達到一「延遲性簾線滲透(RCP)」，亦即黏著劑配方延遲滲入強化性鑲嵌物中，此情形造成黏著劑配方損失減少及強化性鑲嵌物更有彈性。

根據本發明之黏著劑配方適用於塗被一佔強化性鑲嵌物 2 至 8 個重量百分比之塗被量。且可於單一之塗被步驟中以此量加以塗被。當塗被量在 2 個重量百分比以下時，塗被層因為太過稀薄，而無法確保塗被層無間隙存在。反之，若塗被量超過 8 個重量百分比時，則會因為塗被層厚度太厚而導致其均等性不穩定。

被塗被者較偏好為簾線，特別偏好聚酯簾線，十分特別偏好聚對苯二甲酸乙二酯簾線，於其中該簾線可為經過活化或未經活化。

因此本發明之基本要素係選擇含上述重量含量以雙酚 A-環氧-酚醛樹脂為其形式之特殊環氧化物。酚醛樹脂係於酸催化下由甲醛及苯酚製備而成之聚縮生成物，亦即於本例中係由甲醛及雙酚 A 製備而成。加入環氧基可利用與表氯醇反應而完成。

較偏好使用雙酚 A-環氧-酚醛樹脂，其具有 190 至 240 公克/當量之環氧當量，特別偏好為 195 至 230 公克/當量；環氧化物之功能基為 3 至 10，特別偏好為 8 且軟化點為 70 至 90°C，特別偏好為 80°C。

環氧當量係根據 DIN EN ISO 3001 之方法而測得。軟化點之測量係於 Koffler 測量桌上進行或根據 DIN 53 462 之方法測量維卡軟化溫度。

除選擇雙酚 A-環氧-酚醛樹脂之外，對本發明而言其重要之處在於該酚醛樹脂之使用量為 1 至 20 個重量百分比，其以所有固體物質為 100 個重量百分比為依據。令人意外的是本專利申請人亦可指出，若雙酚 A-環氧-酚醛樹脂之使用量為 4 至 19 個重量百分比，特別偏好為 12.5 至 18 個重量百分比，其以所有固體物質為 100 個重量百分比為依據，可達到非常佳之結果，即有效使用期至少 6 小時。同樣於分散液中以固體物質形式存在之異氰酸酯，其使用量為 0 至 20 個重量百分比，較偏好 4 至 19 個重量百分比，特別偏好 12.5 至 18 個重量百分比，其以所有固體物質為 100 個重量百分比為依據。間苯二酚-甲醛-膠乳被如是使用，其用量為 60 至 92 個重量百分比，較偏好 62 至 92 個重量百分比，特別偏好 64 至 75 個重量百分比，其以所有固體物質為 100 個重量百分比為依

據。

於根據本發明黏著劑配方之一受偏好之實施例中，成份 a) 雙酚 A-環氧-酚醛樹脂與成份 b) 異氰酸酯之重量比值介於 60 比 40 至 40 比 60 之範圍內。尤其偏好該重量比值為 50 比 50。

根據本發明之黏著劑配方所具有之固體物質含量為 10 至 40 個重量百分比，較偏好 10 至 30 個重量百分比，特別偏好 15 至 30 個重量百分比，十分特別偏好 18 至 27 個重量百分比。於分散液中存在之顆粒，其平均粒徑 < 5 微米。

該黏著劑配方接著又被證明為有利，當將 4, 4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)及/或甲苯二異氰酸酯(TDI)及/或萘二異氰酸酯(NDI)作為異氰酸酯使用時。然而本發明理所當然亦包括所有可被應用於此等黏著劑配方之其他已知異氰酸酯。關於此，例如可參考美國專利案 US 2002/0122938 A1 及其中所述之二異氰酸酯。

本發明之異氰酸酯，尤其封閉成內醯胺結構之異氰酸酯被證明為有利之阻斷劑。此等範例為 ϵ -己內醯胺、d-戊內醯胺。然而本發明理所當然亦包括所有其他已知之阻斷劑。其等為：脲，例如甲基乙基酮脲(丁酮脲)、甲基戊基酮脲及環己酮脲；單酚化合物，例如苯酚、間苯二酚、甲酚、三甲基苯酚、三級-丁基苯酚；一級、二級及三級醇，乙二醇醚；容易形成烯醇之化合物，例如乙醯乙酸酯、乙醯丙酮；丙二酸衍生物；二級芳香胺；亞醯胺；硫醇；三唑。

進一步提高根據本發明黏著劑配方之反應速度還可經由下列方式達成，即使用一形式為金屬化合物之催化劑。於此，鈉、鉀、鉍、鋇、銀、鎘、鋇、銻、鈾、鈦、鉻、錫、銻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鉛、鈣及/或鋅等金屬之金屬化合物適合作為催化劑使用。於此等金屬化合物中較偏好鋅之金屬化合物。適用之化合

物於此為醋酸鋅、硫酸鋅、碳酸鋅、氧化鋅、乙醯丙酮鋅及/或氯化鋅等。十分特別偏好醋酸鋅。

該催化劑於分散液中係以溶解之形式存在，於其中濃度為 0.0001 至 0.1 莫耳/公斤之配方。

根據本發明所使用之間苯二酚-甲醛-膠乳系統(RFL)實際上係由目前技術水準所知。

本發明其次還關係到一用於處理強化性聚合物產物製造之強化性鑲嵌物之方法(申請專利範圍第 12 項)。根據本發明之方法使用一上述之黏著劑配方。該黏著劑配方可於預定之使用前短時間經由混合個別成份製備而成。成份 a)雙酚 A-環氧-酚醛樹脂及 b)異氰酸酯亦可於使用前長時間預先混合完成。

然而本發明重要之處為該黏著劑配方係以單一階段系統被使用，即所有成份必須於塗被強化性鑲嵌物前存在於唯一一分散性水溶液中。

本專利申請人還能繼續指出根據本發明之黏著劑配方尤其適合塗被於由未經活化之聚酯簾線，尤其是未經活化之聚對苯二甲酸乙二酯簾線所構成之強化性鑲嵌物。此黏著劑配方之有效使用期可達到至少 6 小時，同時還可達成極佳之反應速度，該速度明顯超過截至目前為止由可比較系統所知之速度。

【實施方式】

下文將根據一範例及一比較性範例進一步說明本發明。

本發明使用下列物質：

甲酚-環氧-酚醛樹脂：

Ciba 公司之 ECN-1400

雙酚 A-環氧-酚醛樹脂，其含有 210 公克/當量之環氧當量，功能基為 8 且軟化溫度為 80°C。

封閉型之異氰酸酯：

EMS-PRIMID 公司之 Grilbond IL-6

RFL：

去離子水	434 等份
苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶-膠乳(固體物質含量比例 41 個重量百分比)	483 等份
間苯二酚	22 等份
甲醛(37 個重量百分比)	32 等份
氫氧化鈉	0.6 等份
氫氧化銨(25 個重量百分比)	25 等份

於第一個容器中加入去離子水，然後於攪拌下依序加入氫氧化鈉、間苯二酚及甲醛。將此混合物於 25°C 下攪拌 6 小時。

於第二個容器中加入苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶-膠乳，接著加入氫氧化銨，然後將其加入第一個容器中之混合物中。整個過程時間皆於攪拌下進行，接著繼續攪拌 17 小時。結果得到一 RFL，其含有大約 23 個重量百分比之固體物質。

1) 比較性範例：

製備一含下列固體物質比例組成之分散液：

14.5 個重量百分比	ECN-1400
14.5 個重量百分比	Grilbond IL-6
71 個重量百分比	RFL。

將 121 等份之去離子水加入一容器中，然後於攪拌下依序加入 805 等份之 RFL、37 等份之 ECN-1400 及 37 等份之 IL-6，接著於 25°C 下繼續攪拌 15 分鐘。

2) 根據本發明之範例：

製備一含下列固體物質比例組成之分散液：

14.5 個重量百分比 雙酚 A-環氧-酚醛樹脂，

14.5 個重量百分比 Grilbond IL-6，

71 個重量百分比 RFL。

將 121 等份之去離子水加入一容器中，然後於攪拌下依序加入 805 等份之 RFL 及 37 等份之雙酚 A-環氧-酚醛樹脂及 37 等份之 IL-6，接著於 25°C 下繼續攪拌 15 分鐘。

將配方 1)及 2)以單階段之程序於一 Labor-Dip-塗被機上塗被於未經活化之簾線性能纖維高模量低收縮聚酯上 (Cord Performance Fibers HMLS Polyester)，1100x1x2 dtex，ZS 470，1x 50。黏著度之結果顯示於表 1（比較性範例）及表 2（根據本發明之範例）中。

如試驗之結果所顯示，根據比較性範例之單階段浸泡塗被，即浸泡塗被甲酚-環氧-酚醛樹脂，具有明顯較差之有效使用期，其於 5 小時浸泡塗被時間後顯示其黏著力明顯下降（表 1）。此外還顯示 5 小時後已於塗被槽底部出現覆蓋物。

於表 1 中所示之相對剝離值係根據美國材料試驗協會 (ASTM) D 4393 之方法以 Continental B458 為測試橡皮所測得。

相反地顯示出根據本發明之單階段浸泡塗被雙酚 A-環氧-酚醛樹脂甚至於 70 小時之有效使用期後，或於 100 小時之有效使用期之後仍具有極佳之黏著力。此結果顯示於表 2，其再次顯示相對剝離值，亦如表 1 中所示，係根據美國材料試驗協會 D 4393 之方法以 Continental B458 為測試橡皮所測得。無論於 70 小時後或 101 小時後塗被槽底部皆明顯未出現覆蓋物。

表 1

黏著劑配方之使用時間	相對剝離值[%]
1	96
2	94
3	96
4	96
5	100
6	85
8	70

表 2

黏著劑配方之使用時間	相對剝離值[%]
1	96
6	94
24	91
48	9396
72	100
80	100
101	99

七、申請專利範圍：

1. 一種黏著劑配方，其形式為分散性水溶液，其固體物質含量佔該黏著劑配方之 10 至 40 個重量百分比，其係用於處理強化性聚合物產物製造之強化性鑲嵌物，其中 100 個重量百分比之固體物質含有
 - a) 1 至 20 個重量百分比之雙酚 A-環氧-酚醛樹脂，
 - b) 4 至 20 個重量百分比之完全或部分封閉之異氰酸酯，
 - c) 60 至 92 個重量百分比之間苯二酚-甲醛-膠乳(RFL)。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑配方，其特徵為，該固體物質之含量為 10 至 30 個重量百分比。
3. 根據申請專利範圍第 2 項所述之黏著劑配方，其特徵為，雙酚 A-環氧-酚醛樹脂之固體物質比例 a) 為 4 至 19 個重量百分比。
4. 根據申請專利範圍第 3 項所述之黏著劑配方，其特徵為，雙酚 A-環氧-酚醛樹脂之固體物質比例 a) 為 12.5 至 18 個重量百分比。
5. 根據申請專利範圍第 4 項所述之黏著劑配方，其特徵為，該配方含有 0.0001 至 0.1 莫耳/公斤之金屬化合物催化劑，其係由鋅、鋁、鎘、鈉、鉍、鉀、銀、銻、鈦、鉻、錫、銻、錳、鐵、鈷、鎳、銻、鈾、銅、鈣、鋅、鉛及銨等金屬所選出。
6. 根據申請專利範圍第 5 項所述之黏著劑配方，其特徵為，該異氰酸酯係由內醯胺所封閉。
7. 根據申請專利範圍第 6 項所述之黏著劑配方，其特徵為，該異氰酸酯係由 4, 4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)及/或甲苯二異氰酸酯(TDI)及/或萘二異氰酸酯(NDI)所選出。
8. 根據申請專利範圍第 7 項所述之黏著劑配方，其特徵為，該黏著劑配方還含有添加劑及/或分散劑。

9. 根據申請專利範圍第 8 項所述之黏著劑配方，其特徵為，完全封閉或部份封閉之異氰酸酯之固體物質比例 b) 為 4 至 19 個重量百分比。
10. 根據申請專利範圍第 9 項所述之黏著劑配方，其特徵為，RFL 之固體物質比例 c) 為 62 至 92 個重量百分比。
11. 根據申請專利範圍第 10 項所述之黏著劑配方，其特徵為，該黏著劑配方之有效使用期至少 6 小時。
12. 一種用於處理強化性鑲嵌物之方法，即製造強化性聚合物產物之輪胎簾布、輸送簾線及/或三角皮帶簾線之方法，其特徵為，該處理係以根據申請專利範圍第 1 項至第 11 項中至少任一項所述之黏著劑配方為之。
13. 根據申請專利範圍第 12 項所述之方法，其特徵為，該黏著劑配方係直接於處理前經由混合個別成份製備而成。
14. 根據申請專利範圍第 12 項所述之方法，其特徵為，該黏著劑配方係直接於使用前經由將成份 c) (RFL) 加至已經以混合物形式存在含有成份 a) 及 b) 之配方中相互混合而製成。
15. 根據申請專利範圍第 14 項所述之方法，其特徵為，未經活化之強化性鑲嵌物，由聚酯類製成，而被處理。