

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6368366号
(P6368366)

(45) 発行日 平成30年8月8日(2018.8.8)

(24) 登録日 平成30年7月13日(2018.7.13)

(51) Int.Cl.	F 1
CO9J 109/10 (2006.01)	CO9J 109/10
CO9J 161/12 (2006.01)	CO9J 161/12
B60C 9/00 (2006.01)	B60C 9/00
	A

請求項の数 13 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-526549 (P2016-526549)
(86) (22) 出願日	平成26年7月11日 (2014.7.11)
(65) 公表番号	特表2016-528337 (P2016-528337A)
(43) 公表日	平成28年9月15日 (2016.9.15)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2014/064931
(87) 國際公開番号	W02015/007642
(87) 國際公開日	平成27年1月22日 (2015.1.22)
審査請求日	平成29年7月10日 (2017.7.10)
(31) 優先権主張番号	1356978
(32) 優先日	平成25年7月16日 (2013.7.16)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	514326694 コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ スマニ ミュラン フランス国 63000 クレルモンーフ エラン クール サブロン 12
(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 孝喜
(74) 代理人	100088694 弁理士 弟子丸 健
(74) 代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(74) 代理人	100084663 弁理士 稲田 篤
(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】バイオ系由来のアルデヒドとポリフェノールの主成分を含む水性接着剤組成物

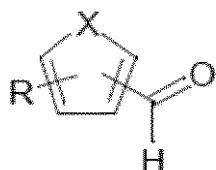
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一方ではA) フェノール/アルデヒド樹脂を、他方ではB) 不飽和エラストマーラテックスを、少なくとも含む水性接着剤組成物であつて、前記フェノール/アルデヒド樹脂が、下記の成分をベースとすることを特徴とする前記接着剤組成物：

A1) 下記の式(I)のアルデヒド：

【化 1】



(I)

(式中、Xは、N、SまたはOを含み；
Rは、-CHOを示す)

A2) 1個以上の芳香核を含むポリフェノール：
(上記において、

10

20

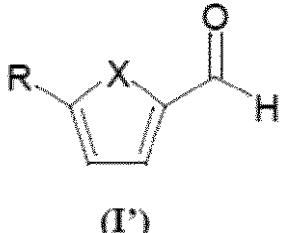
・1個のみの芳香核の場合、その芳香核は、2個または3個のヒドロキシル官能基を互いにに対してメタ位置において担持し、その芳香核の残余部は置換されてなく；

・複数個の芳香核の場合、これらの芳香核の少なくとも2個は、各々、2個または3個のヒドロキシル官能基を互いにに対してメタ位置において担持し、これらのヒドロキシル官能基の少なくとも1個に対する2つのオルソ位置は置換されていない)。

【請求項2】

前記アルデヒドが、下記の一般式(I')を有する請求項1記載の組成物：

【化2】



10

【請求項3】

Xが、NH、SまたはOを示す、請求項1～2のいずれか1項記載の組成物。

【請求項4】

前記アルデヒドが、2,5-フランジカルボキサルデヒドである、請求項1～3のいずれか1項記載の組成物。

20

【請求項5】

前記ポリフェノールが、フロログルシノール、2,2',4,4'テトラヒドロキシジフェニルスルフィド、およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる、請求項1～4のいずれか1項記載の組成物。

【請求項6】

前記ラテックスの不飽和エラストマーが、ジエンエラストマーである、請求項1～5のいずれか1項記載の組成物。

【請求項7】

ポリフェノール対アルデヒドの質量比が、0.1～30の値の範囲内である、請求項1～6のいずれか1項記載の組成物。

30

【請求項8】

少なくとも1部が、請求項1～7のいずれか1項記載の接着剤組成物を含む接着層でコートィングされていることを特徴とする纖維材料。

【請求項9】

前記纖維材料の物質が、熱可塑性ポリマー、非熱可塑性ポリマーおよびこれらの物質の集成体からなる群から選ばれる、請求項8記載の纖維材料。

【請求項10】

纖維材料上に、請求項1～7のいずれか1項記載の接着剤組成物を付着させる少なくとも1回の過程を含むことを特徴とする、纖維材料の製造方法。

【請求項11】

纖維材料を不飽和ゴムに接着結合するための、請求項1～7のいずれか1項記載の接着剤組成物の使用。

40

【請求項12】

請求項8または9記載の纖維材料で補強されたゴム複合体。

【請求項13】

請求項12記載のゴム複合体を含むタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の分野は、纖維材料およびそのような纖維材料を不飽和ゴムマトリックス、例え

50

ば、ゴム物品または半製品において一般的に使用する不飽和ゴムマトリックスに接着させることを意図する接着剤組成物または“接着剤”の分野である。

本発明は、さらに詳細には、フェノール/アルデヒド樹脂をベースとする接着層でサイジングした纖維材料、特に、タイヤ構造体を補強することのできるサイズ処理纖維材料に関する。

【背景技術】

【0002】

纖維材料をジエンエラストマー組成物に接着させることは、品名“RFL（レゾルシノール/ホルムアルデヒドラテックスに対しての）”として知られている接着剤の、例えば、ゴム組成物をタイヤにおいて通常使用されている纖維コードのようなポリエステルまたはポリアミド製の纖維コードに接着結合させるための使用によって極めて長いこと知られている（例えば、US 2 561 215号およびUS 3 817 778号を参照されたい）。これらのRFL接着剤は、周知のとおり、レゾルシノールとホルムアルデヒドとの縮合によって得られる熱硬化性フェノール系樹脂と、水溶液中の1種以上のジエンゴムラテックスを含む。

10

【0003】

経験により、上記RFL接着剤は、架橋性ゴム組成物に対する纖維材料の優れた接着性をもたらすことが証明されている。

【0004】

しかしながら、これらのRFL接着剤は、欠点がないことはない；特に、RFL接着剤は主成分としてホルムアルデヒドを含み、この物質は、このタイプの化合物に関するヨーロッパ法規の最近の改変により、接着剤組成物から長期に亘って削減すること、実際には排除さえすることが望ましい。さらに、ホルムアルデヒドは、石油由来の化合物であって、その益々の枯渇性故に、できる限り使用しないことが望ましい。

20

【0005】

従って、ゴム物品の設計者、特に、タイヤ製造業者は、現在、上記の欠点を克服することを可能にする新規な接着系または新規な纖維材料を見出す目的を有している。

【発明の概要】

【0006】

事実として、調査研究中、本出願法人は、上記の目的を満たすことを可能にする、ホルムアルデヒドを使用しない水性接着剤組成物を見出した。

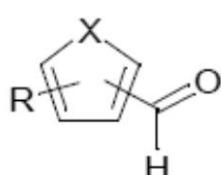
30

【0007】

従って、本発明の第1の主題は、一方でA)少なくとも1種のフェノール/アルデヒド樹脂を、他方でB)少なくとも1種の不飽和エラストマーラテックスを、少なくともを含む水性接着剤組成物に関し、上記フェノール/アルデヒド樹脂が、少なくとも、下記の成分を含むことを特徴とする：

A1) 少なくとも1種の下記の式(I)のアルデヒド：

【化1】



40

(I)

(式中、Xは、N、SまたはOを含み；

Rは、-CHOを示す)

A2) 1個以上の芳香核を含む少なくとも1種のポリフェノール：

(上記において、

50

・1個のみの芳香核の場合、その芳香核は、2個または3個のヒドロキシル官能基を互いにに対してメタ位置において担持し、その芳香核の残余部は置換されてなく；

・複数個の芳香核の場合、これらの芳香核の少なくとも2個は、各々、2個または3個のヒドロキシル官能基を互いにに対してメタ位置において担持し、これらのヒドロキシル官能基の少なくとも1個に対する2つのオルソ位置は置換されていない)。

【0008】

本発明のもう1つの主題は、本発明に従う上記水性接着剤組成物の、纖維材料を、硬化によって、架橋性ゴム組成物に接着させるための使用、さらにまた、少なくとも1部が接着層によってコーティングされており、上記接着層が本発明に従う水性接着剤組成物を含むところの纖維材料に関する。

10

【0009】

また、本発明は、纖維材料上に、本発明に従う接着剤組成物を付着させる少なくとも1回の過程を含む纖維材料の製造方法にも関する。

【0010】

また、本発明は、本発明の纖維材料の、ゴム物品または半製品、特に、タイヤ、特に乗用車タイプの自動車；SUV（“スポーツ用多目的車”）；二輪車（特に、自転車およびオートバイ）；航空機；または、バン類、大型車両（即ち、地下鉄列車、バス、大型道路輸送車両（トラック、トラクター、トレーラー）、または大型農業用車両もしくは土木工事装置のような道路外車両）、或いは他の輸送または操作用車両から選ばれる産業用車両に装着することを意図するタイヤ用の補強要素としての使用にも関する。

20

【0011】

また、本発明は、それ自体、本発明に従う纖維材料を含む硬化（最終の架橋または加硫のための）前後の任意のゴム複合体（物品または半製品）、特に、あらゆるタイヤ類にも関する。

【0012】

本発明およびその利点は、以下の説明および実施例に照らせば容易に理解し得るであろう。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】乗用車タイプの車両用の本発明に従うタイヤの半径断面を極めて略図的に（特定の縮尺を観測しないで）示す。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

1. 水性接着剤組成物の配合

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

【0015】

“ジエン”エラストマー（または、区別することなくゴム）は、ジエンモノマー（即ち、2個の共役型または非共役型の炭素-炭素二重結合を担持するモノマー）に少なくとも一部由来するエラストマー（即ち、ホモポリマーまたはコポリマー）を意味するものと理解されたい。“イソプレンエラストマー”は、イソプレンホモポリマーまたはコポリマー、換言すれば、天然ゴム（NR）、合成ポリイソプレン（IR）、各種イソプレンコポリマー類およびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれるジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。

40

【0016】

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

【0017】

“ベースとする組成物”なる表現は、勿論、この組成物において使用する各種ベース構

50

成成分の混合物および/または反応生成物(事前縮合フェノール/アルデヒド樹脂を参照する)を含む組成物を意味するものとして理解すべきである;これらのベース構成成分の数種は、上記纖維材料または複合体もしくはそのような複合体を含む最終物品の組成物の製造の各種段階において、特に、硬化段階において、相互にまたはこれら数種の構成成分直近の化学周辺物と少なくとも部分的に反応するように意図し得或いは反応し得る。

【0018】

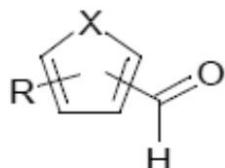
上記のように、本発明に従う水性接着剤組成物は、一方のA) 少なくとも1種のフェノール/アルデヒド樹脂と、他方のB) 少なくとも1種の 不飽和エラストマーラテックスと少なくともを含む;一方、このフェノール/アルデヒド樹脂は、少なくとも1種(即ち1種以上)のアルデヒドと少なくとも1種(即ち、1種以上)のポリフェノールとをベースとする;これらの構成成分を以下で詳細に説明する。

【0019】

1. 1. アルデヒド

上記フェノール/アルデヒド樹脂の第1の本質的な構成成分は、下記の式(I)のアルデヒドである:

【化2】



(I)

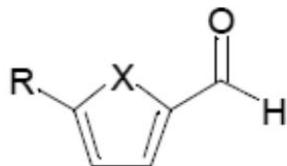
(式中、Xは、N、SまたはOを含み、そしてRは、-CHOを示す)。

【0020】

そのようなアルデヒドは、再生可能資源に由来し、石油には由来しない。これらのアルデヒドは、例えば、バイオ系資源またはバイオ系資源の形質転換生成物に由来する。

好ましくは、上記アルデヒドは、下記の一般式(I')を有する:

【化3】



(I')

好ましい実施態様によれば、Xは、Oを示す。

【0021】

一般式(I)のアルデヒドの別の形態においては、Xは、Oを示し、そして、Rは、-CHOを示す。使用するアルデヒドは、その場合、下記の式(IIb)を有する:

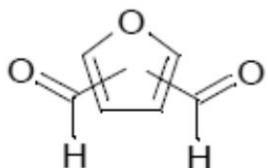
10

20

30

40

【化4】



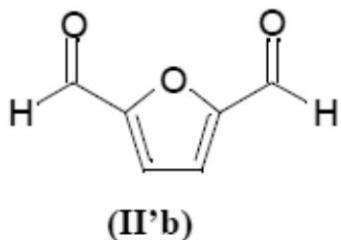
(IIb)

【0022】

10

一般式(I')のアルデヒドのもう1つの別の形態においては、Xは、Oを示し、そして、Rは、-CHOを示す。使用するアルデヒドは、その場合、2.5-フランジカルボキサルデヒドであり、下記の式(II'b)を有する：

【化5】



(II'b)

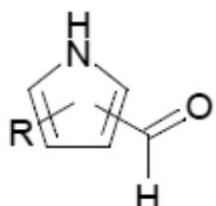
20

もう1つの実施態様においては、Xは、Nを含む。

【0023】

一般式(I)のアルデヒドの別の形態においては、Xは、NHを示す。使用するアルデヒドは、下記の式(IIIa)を有する。

【化6】



(IIIa)

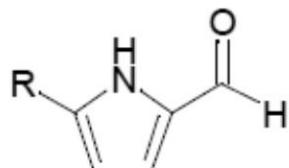
30

【0024】

一般式(I')アルデヒドの別の形態においては、Xは、NHを示す。使用するアルデヒドは、下記の式(III'a)を有し、2,5-1H-ピロールジカルボキサルデヒドである：

40

【化7】



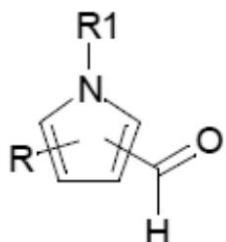
(III'a)

【0025】

50

一般式(I)のアルデヒドのもう1つの別の形態においては、Xは、NR1を示し；R1は、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールまたはシクロアルキル基を示す。使用するアルデヒドは、下記の式(IIIb)を有する：

【化8】



(IIIb)

10

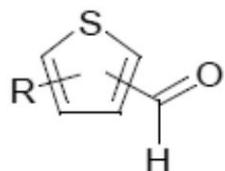
もう1つの実施態様においては、Xは、Sを含む。

【0026】

一般式(I)のアルデヒドの別の形態においては、Xは、Sを示す。使用するアルデヒドは、下記の式(IVa)を有する：

【化9】

20



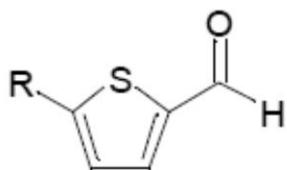
(IVa)

【0027】

30

一般式(I')のアルデヒドの別の形態においては、Xは、Sを示す。使用するアルデヒドは、下記の式(IV'a)を有し、2,5-チオフェンジカルボキサルデヒドである：

【化10】



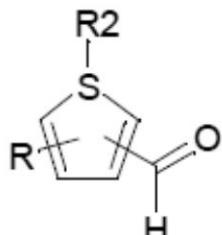
(IV'a)

40

【0028】

一般式(I)のアルデヒドのもう1つの別の形態においては、Xは、SR2を示し；R2は、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールまたはシクロアルキル基を示す。使用するアルデヒドは、下記の式(IVb)を有する：

【化11】



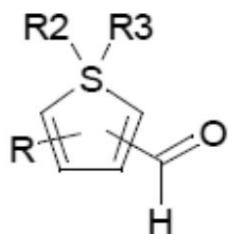
(IVb)

10

【0029】

一般式(I)のアルデヒドのさらにもう1つの別の形態においては、Xは、R₃ - S - R₂を示し；R₂およびR₃は、各々、互いに個々に、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールまたはシクロアルキル基を示す。使用するアルデヒドは、下記の式(IVc)を有する：

【化12】



(IVc)

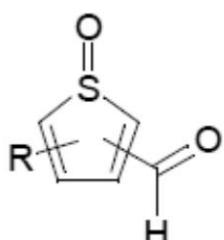
20

【0030】

一般式(I)のアルデヒドのさらにもう1つの別の形態においては、Xは、S=Oを示す。使用するアルデヒドは、下記の式(IVd)を有する：

【化13】

30



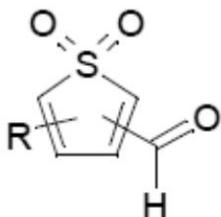
(IVd)

【0031】

40

一般式(I)のアルデヒドのさらにもう1つの別の形態においては、Xは、O=S=Oを示す。使用するアルデヒドは、下記の式(IVe)を有する：

【化14】



(IVe)

10

【0032】

上記の種々の実施態様のうちでは、XがNH、SまたはOを示す実施態様および別の形態が優先される。これらの実施態様および別の形態においては、本発明によれば、-CHOを示すRを有することができる。これらの実施態様および別の形態においては、Rは、好ましくは、5位置にあり、-CHO基は、好ましくは芳香核の2位置にある(一般式(I')).

【0033】

好ましくは、上記フェノール/アルデヒド樹脂が式(I)の単一のアルデヒドをベースとする場合、上記組成物は、ホルムアルデヒドを含まない。

上記フェノール/アルデヒド樹脂が複数のアルデヒドをベースとし、これらのアルデヒドのうちの少なくとも1つが式(I)を有する場合、各アルデヒドは、好ましくは、ホルムアルデヒドと異なる。上記組成物は、この場合も、ホルムアルデヒドを含まない。

20

換言すれば、また、好ましくは、上記フェノール/アルデヒド樹脂の上記または各々のアルデヒドは、ホルムアルデヒドとは異なる。

【0034】

ホルムアルデヒドを含まないということは、単数または複数のアルデヒドの総質量に基づくホルムアルデヒドの質量による含有量が10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは2%以下であり、これらのパーセントは、工業的に使用する単数または複数のアルデヒド中に存在する可能性がある痕跡量に相当する。

【0035】

1. 2. ポリフェノール

30

上記フェノール/アルデヒド樹脂の第2の本質的な構成成分は、1個以上の芳香核を含むポリフェノールである。

【0036】

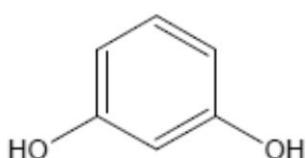
1個のみの芳香核を含むポリフェノールの場合、その芳香核は、2個または3個のヒドロキシル官能基を、それぞれに対して(2個の官能基の場合)または互いに対しても(3個の官能基の場合)メタ位置に担持し、その芳香核の残余部は、定義すれば、置換されていない；このことは、その芳香核の残余部の他の炭素原子(ヒドロキシル官能基を担持する炭素原子以外の炭素原子)は単純な水素原子を担持することを意味するものと理解されたい。

【0037】

40

1個のみの芳香核を含むポリフェノールの好ましい例としては、下記の拡大式で示すレゾルシノールを特に挙げることができる：

【化15】



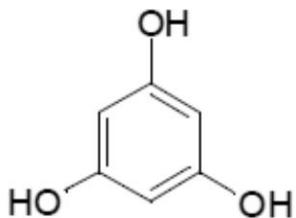
(V)

50

【0038】

1個のみの芳香核を含むさらにより好ましい例としては、下記の拡大式で示すフロログルシノールを挙げることができる：

【化16】



10

(VI)

【0039】

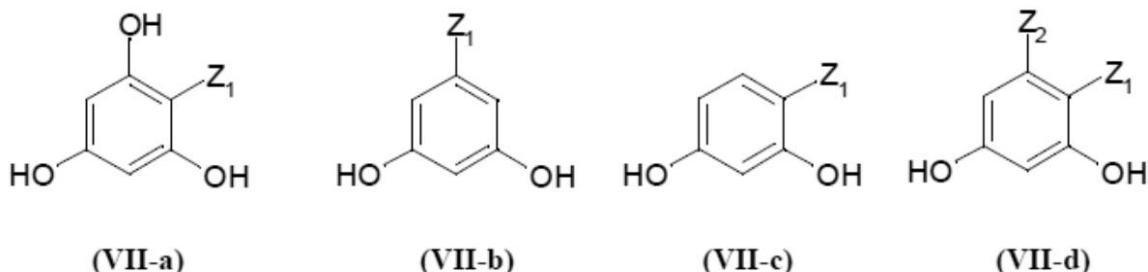
複数個(2個以上)の芳香核を含むポリフェノールの場合、それら芳香核のうちの少なくとも2個は、各々、2個または3個のヒドロキシル官能基を、それぞれに対して(2個の官能基の場合)または互いにに対して(3個の官能基の場合)メタ位置に担持し、これらのヒドロキシル官能基の少なくとも1個に対する2つのオルソ位置は置換されていないと理解されたい；このことは、ヒドロキシル化炭素原子(即ち、ヒドロキシル官能基を担持する)の両側(オルソ位置)に存在する2個の炭素原子は単純な水素原子を担持することを意味するものと理解されたい。

20

【0040】

好ましい例としては、ポリフェノール分子が複数個の芳香核を含む場合、これらの芳香核の少なくとも2個は、同一または異なるものであって、下記の一般式の芳香核から選ばれる：

【化17】



30

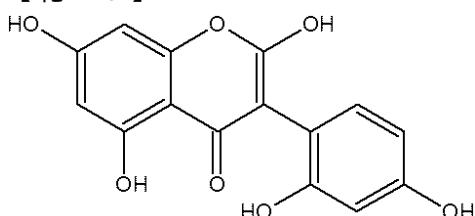
(式中、 Z_1 、 Z_2 符号は、同一または異なるものであって、これらが同じ芳香核において複数個の場合、原子(例えば、炭素、イオウまたは酸素)或いは定義すれば少なくとも2価の、少なくともこれら2個の芳香核をポリフェノール分子の残余部に連結する結合基を示す)。

【0041】

40

本発明の特定の好ましい実施態様によれば、上記ポリフェノールは、例えば、注記すれば、3個の炭素原子によって連結した2個のベンゼン環によって形成された15個の炭素原子をベースとする構造に特徴を有するフラボノイドである。さらに詳細には、使用するフラボノイドは、下記の式(VIII)を有する"モリン"とも称する2',4',3,5,7-ペンタヒドロキシフラボンである：

【化18】



(VIII)

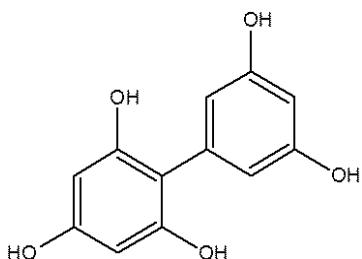
【0042】

この化合物は、各々が互いにに対してメタ位置に2個のヒドロキシル官能基を実際に担持し、これら2個のヒドロキシル官能基の少なくとも1個に対する2つのオルソ位置は置換されていない2個の芳香核(それぞれ上記の式VII-cおよびVII-dを有する)を含むポリフェノールであることに注目されたい。 10

【0043】

本発明のもう1つの特定の好ましい実施態様によれば、上記ポリフェノールは、例えば、下記の拡大式(IX)を有する2,4,6,3',5'-ビフェニルペントールとも称するフロログルシドである：

【化19】



(IX)

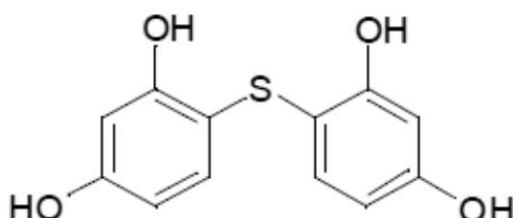
【0044】

この化合物は、各々が互いにに対してメタ位置に少なくとも2個のヒドロキシル官能基を実際に担持し(適切な場合は、1つが2個を担持し、他の1つが3個を担持する)、これら2個のヒドロキシル官能基の少なくとも1個に対する2つのオルソ位置は置換されていない2個の芳香核(それぞれ上記の式VII-aおよびVII-bを有する)を含むポリフェノールであることに注目されたい。 30

【0045】

本発明のさらにもう1つの特定の好ましい実施態様によれば、上記ポリフェノールは、例えば、下記の拡大式(X)を有する2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフィドである：

【化20】



(X)

【0046】

好ましい実施態様においては、上記ポリフェノールは、フロログルシノール(VI)、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフィド(X)およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる。 50

【0047】

1.3. 不飽和エラストマーラテックス

ラテックスは、水性溶液中懸濁液中エラストマー(1種以上)の微小粒子の安定な分散体であることを思い起こすべきである。

【0048】

不飽和(即ち、炭素-炭素二重結合を担持する)エラストマーラテックス、特に、ジエンエラストマーラテックスは、当業者にとって周知である。これらのラテックスは、特に、本説明の導入部において述べたRFL接着剤のエラストマー主成分を構成する。

【0049】

本発明によれば、上記ラテックスの不飽和エラストマーは、好ましくはジエンエラストマー、さらに好ましくはポリブタジエン、ブタジエンコポリマー、ポリイソブレン、イソブレンコポリマーおよびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれるジエンエラストマーである。上記不飽和エラストマーは、さらにより好ましくは、ブタジエンコポリマー、ビニルピリジン/スチレン/ブタジエンターポリマー、天然ゴムおよびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれる。

【0050】

1.4. 添加剤(上記接着剤組成物の製造)

本発明に従う水性接着剤組成物および/またはそのフェノール/アルデヒド樹脂および/またはその出発不飽和エラストマーラテックスは、勿論、通常のRFL接着剤において使用する添加剤のような水性接着剤組成物用の通常の添加剤の全部または数種を含み得る; 例えば、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化アンモニウムのような塩基類; 着色剤; カーボンブラックまたはシリカのような充填剤; 酸化防止剤または他の安定剤を挙げることができる。

【0051】

典型的には、最初の製造段階において、上記樹脂自体を、上記ポリフェノールと上記アルデヒドを、好ましくは9と13の間、より好ましくは10と12の間のpHを有する水酸化ナトリウム水溶液のような塩基性溶媒中で漸次混合することによって調製する。混ぜ合せた構成成分を、攪拌により、使用温度および目標とする特定の組成に応じて変動し得る時間、例えば、1分と6時間の間で変動し得る時間にて、20 と90 の間、好ましくは20 と60 の間の温度で混合する。

【0052】

そのようにして事前縮合させた上記フェノール/アルデヒド樹脂を、一般に、1種または数種の上記不飽和エラストマーラテックスに添加して、RFL接着剤の分野の技術の熟練者にとって周知である一般的手順に従って本発明の水性接着剤組成物を調製する前に、水中に希釈する。

【0053】

例えば、上記接着剤組成物の構成成分は、以下の順序で添加する: 水、存在してもよい水溶性添加剤(例えば、アンモニア水)、1種以上の上記ラテックス(順序は重要ではない)、上記フェノール/アルデヒド樹脂(希釈した)。混合物を、攪拌により、1~30分間、例えば20 で混合する。

【0054】

最終製造段階においては、上記水性接着剤組成物を、一般に、該組成物を最終的に使用する前に、周囲温度(23)において、典型的には1~数時間、実際には数日間でさえも変動し得る熟成時間にて保存する。

【0055】

好ましくは、ポリフェノール対アルデヒドの質量比は、0.1から30に及ぶ値の範囲内である。

そのようにして調製した最終接着剤組成物においては、フェノール/アルデヒド樹脂の乾燥物としての含有量は、上記接着剤組成物乾燥物の好ましくは5質量%と60質量%の間、より好ましくは10質量%と30質量%の間の量を示す。

10

20

30

40

50

【0056】

一方、不飽和エラストマー(即ち、1種以上のラテックスの乾燥物)の含有量は、上記接着剤組成物乾燥物の好ましくは40質量%と95質量%の間、より好ましくは70質量%と90質量%の間の量である。

樹脂乾燥物対ラテックス乾燥物の質量比は、好ましくは0.1と2.0の間、より好ましくは0.15と1.0の間の比である。

本発明の水性接着剤組成物の水分含有量は、好ましくは60%と90%の間、より好ましくは60%と85%の間である。

【0057】

II. 本発明の纖維材料および複合体

10

上述したように、本発明は、上記水性接着剤組成物の、任意の纖維材料の不飽和ゴム組成物への接着結合(そのような材料の補強ゴム複合体の形成のための)における使用に、さらにまた、そのようなものとして、少なくとも1部が本発明に従う接着剤組成物でコーティングされている纖維材料にも関する。

【0058】

II. 1. 定義：纖維材料の例

本特許出願においては、定義によれば、“纖維”または“纖維材料”は、当業者にとっては周知のとおり、金属物質以外の天然または合成物質製の、任意の適切な変換方法によつてスレッド、纖維またはフィルムに変換することのできる任意の材料を意味するものと理解されたい。例えば、以下の例に限定するものではないが、例えば溶融紡糸、溶液紡糸またはゲル紡糸のようなポリマー紡糸法を挙げることができる。

20

【0059】

この纖維材料は、スレッドまたは纖維、リボンまたはフィルムから、或いはスレッドまたは纖維から製造した織物、例えば、縦糸と横糸を有する織物、または交差糸(cross thread)を有する綾織物からなり得る。

【0060】

好ましくは、本発明のこの纖維材料は、フィルム、モノフィラメント(または個々のスレッド)、マルチフィラメント纖維、そのようなスレッドまたは纖維の集成体、およびそのような材料の混合物からなる群から選ばれる。上記纖維材料は、さらに具体的には、モノフィラメント、マルチフィラメント纖維または合撫糸である。

30

【0061】

“スレッド”または“纖維”なる用語は、一般に、その断面に対して大きな長さ有し、この断面の形状、例えば、円形、橢円形、長方形、正方形または平面の如何にかかわらない任意の細長い素材を意味するものと理解されたい；このスレッドは、直線状でもまたは直線状でなく、例えば、捻じれ状または波状であつてもよい。その断面の最大寸法は、好ましくは5mm未満、より好ましくは3mm未満である。

【0062】

このスレッドまたは纖維は、任意の既知の形状を取り得る。例えば、このスレッドまたは纖維は、直線状のまたは直線状でない、大直径(例えば、また、好ましくは、50μm以上)を有する個々のモノフィラメント、マルチフィラメント纖維(典型的には30μm未満の小直径を有する複数の個々のフィラメントからなる)、織物合撫糸または複数本の織物纖維または撫ったもしくは一緒にケーブル被覆したモノフィラメントから形成したコード、或いは、例えば、一緒に集合させた、例えば、主方向に沿つて配列させた複数本のこれらのモノフィラメント、纖維、合撫糸またはコードを含むバンドまたはストリップのような、スレッドまたは纖維の集成体、集合体または列であり得る。

40

【0063】

用語“フィルム”または“リボン”は、一般に、その断面に対して大きい長さを有する細長の素材を意味するものと理解されたい；これらフィルムまたはリボンの断面は、5よりも高い、好ましくは10よりも高いアスペクト比(幅対厚さ)を有し、その幅は、好ましくは少なくとも3mmに等しく、より好ましくは少なくとも5mmに等しい。

50

【0064】

本発明の水性接着剤組成物は、上述したような、タイヤのようなゴム物品を補強するとのできる、有機または重合物質製、または無機物質製の纖維材料のような任意の纖維材料に適用することができる。

無機物質の例としては、ガラスまたは炭素が挙げられる。

【0065】

本発明は、好ましくは、熱可塑性または非熱可塑性タイプの重合物質およびこれらの物質の集成体によって実施する。

非熱可塑性タイプの重合物質の例としては、芳香族ポリアミド、例えば、アラミド、並びに天然および人工双方のセルロース、例えば、綿、レーヨン、亜麻または大麻が挙げられる。

10

【0066】

熱可塑性タイプの重合物質の例としては、好ましくは、脂肪族ポリアミドおよびポリエスチルが挙げられる。脂肪族ポリアミドの内では、特に、ポリアミドPA-4,6、PA-6、PA-6,6(ナイロン)、PA-11またはPA-12を挙げることができる。ポリエスチルのうちでは、例えば、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PEN(ポリエチレンナフタレート)、PBT(ポリブチレンテレフタレート)、PBN(ポリブチレンナフタレート)、PPT(ポリプロピレンテレフタレート)およびPPN(ポリプロピレンナフタレート)を挙げることができる。

【0067】

III. 2. 繊維材料および複合体の製造

20

本発明の纖維材料は、本発明に従う接着剤組成物の(初期)纖維材料上への少なくとも1回の付着段階を含むサイジング方法に従って製造し得る。

【0068】

上記接着剤組成物の上記初期纖維材料(出発纖維材料)上への付着段階は、任意の適切な方法に従って、例えば、吹き付け、浸漬による含浸、浴内前進または接着剤の薄もしくは極薄膜の他の等価の付着方法、或いはこれらの方法の1以上の組合せのような任意の既知のコーティング方法によって実施し得る。

【0069】

1キログラムの纖維材料上へ付着させる上記水性接着剤組成物の乾燥物の質量は、好ましくは5gと100gの間、より好ましくは30gと70gの間、さらにより好ましくは40gと60gの間の量である。

30

【0070】

また、本発明は、出発纖維材料が、接着プライマー、例えば、当業者がある種の織物纖維(ポリエスチル、例えば、PET、アラミドまたはアラミド/ナイロン製の纖維)の事前サイジングのために一般的に使用しているプライマーによって事前コーティングされている場合にも該当する。そのようにして事前コーティングされた纖維は、その後、本発明に従う水性接着剤組成物による引き続きの最終的なサイジングに供する。

【0071】

上記接着剤組成物付着の上述の段階後、サイズ処理材料を、存在し得る溶媒または水分を除去する目的の好ましくは110と260の間、より好ましくは130と250の間の温度の第1の加熱処理に、例えば、纖維材料のRFL接着剤によるサイジング後の加熱処理に一般的に使用するトンネル炉のような、典型的には数メートルの長さを有するトンネル炉に通すことによって供する。

40

【0072】

また、本発明は、乾燥後に、即ち、本発明に従う纖維材料から水分を除去する目的の加熱処理後に得られ、その少なくとも1部が本発明に従う接着剤組成物を含む接着層でコーティングされている纖維材料にも関する。

【0073】

そのようにして得られた無水材料は、その後、上記接着剤組成物の架橋を終わらせるための、好ましくは上記のようなトンネル炉内で空気中にて実施する第2の加熱処理に供す

50

る。処理温度は、好ましくは、150 と 350 の間である。処理時間は、状況に応じて数秒～数分(例えば、10秒間と10分間の間)である。

【0074】

必要に応じて、当業者であれば、上記加熱処理の温度と時間を、本発明の特定の操作条件に応じて、特に、製造した纖維材料の正確な性質に応じて、特に、上記処理がモノフィラメント、マルチフィラメント纖維、一緒に撚った数本の纖維からな合撚糸、またはフィルムのいずれに対してあるかに応じて如何にして調整するかは承知しているであろう。特に、当業者であれば、処理温度と時間を変化させて、遂次比較により、本発明の特定の実施態様毎に最良の接着結果を得る操作条件を見出す利点を有するであろう。

【0075】

そのようにしてサイジングした本発明の纖維材料は、好ましくは、ジエンゴムのような不飽和ゴム組成物に接着させて、本発明のもう1つの主題を構成する補強ゴム複合体を形成することを意図する。

【0076】

このゴム複合体は、少なくとも下記の段階を含む方法に従って製造し得る：

- ・第1段階において、本発明に従う纖維材料の少なくとも1部を不飽和(架橋可能な)ゴム組成物と組合せて、上記纖維材料によって補強されたゴム複合体を形成する；
- ・次いで、第2段階において、そのようにして形成した複合体を、好ましくは圧力下に硬化させることによって架橋する。

【0077】

従って、本発明は、上記の方法によって得ることができ、本発明に従う接着剤組成物をベースとする接着剤相関によって上記纖維材料に結合させた架橋性ゴム組成物、特に、ジエンゴム組成物製のマトリックスを少なくとも含む任意のタイプのゴム複合体にも該当する。

【0078】

上記複合体のジエンエラストマーは、好ましくは、ポリブタジエン(BR)、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)、ブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマー(SBIR)およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。好ましい実施態様は、“イソプレン”エラストマー、即ち、イソプレンホモポリマーまたはコポリマー、換言すれば、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、イソプレンの各種コポリマーおよびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれるジエンエラストマーを使用することとなる。イソプレンエラストマーは、好ましくは、天然ゴムまたはシス-1,4タイプの合成ポリイソプレンである。

【0079】

II. 3. タイヤへの応用

本発明の纖維材料は、全てのタイプの車両、特に、乗用車または産業用車両、例えば、大型車両用のタイヤを補強するのに有利に使用し得る。

【0080】

例えば、一葉の添付図面は、乗用車タイプの車両用の本発明に従うタイヤの半径断面を極めて略図的に(特定の縮尺を観測しないで)示す。

このタイヤ1は、クラウン補強材即ちベルト6によって補強されたクラウン2、2枚の側壁3および2つのビード4を含み、これらのビード4の各々は、ビードスレッド5によって補強されている。クラウン2は、この略図においては示していないトレッドが取付けられている。カーカス補強材7は、各ビード4内の2本のビードスレッド5の周りに巻付けられており、この補強材7の上返し8は、例えば、タイヤ1の外側に向って位置しており、この場合、その車輪リム9上に取付けて示している。カーカス補強材7は、それ自体知られている通り、“ラジアル”コード、例えば、纖維コードによって補強されている少なくとも1枚のプライからなる、即ち、これらのコードは、実際上、互いに平行に配置されて一方のビードから他方のビードに延びて円周正中面(2つのビード4の中間に位置し

10

20

30

40

50

クラウン補強材6の中央を通るタイヤの回転軸に対して垂直の面)と80°と90°の間の角度をなしている。

【0081】

本発明のこのタイヤ1は、例えば、少なくともクラウン補強材6および/またはその力一カス補強材7が本発明に従う繊維材料を含むという本質的な特徴を有する。本発明のもう1つの実施可能な実施例によれば、本質的な特徴は、例えば、全体または1部において、本発明に従う繊維材料からなり得るビードスレッド5である。

【0082】

勿論、本発明は、生状態(硬化または加硫前)および硬化状態(硬化後)双方における上述した物体、即ち、上記繊維材料およびこの材料を含むタイヤのようなゴム複合体に関する。

10

【実施例】

【0083】

III. 本発明の実施例および比較試験

これらの試験は、ジエンエラストマー組成物に対する本発明に従う水性接着剤組成物でサイジングした繊維コードの接着性が、RFLタイプの通常の接着剤組成物でサイジングしたコードとの比較において等価であることを実証する。

【0084】

このために、数通りの水性接着剤組成物、即ち、本発明に従う数通り(以下、C-1.5~C-1.8で示す)および数通りの対照(対照組成物;以下、C-1.1~C-1.4で示す)を、上述したようにして調製した。これら組成物の配合(質量パーセントとして示す)は、下記の表1に示している。この表に示した量は、水性接着剤組成物(即ち、各構成成分+水)の100質量部全体に対する乾燥状態の各構成成分の量である。

20

【0085】

接着剤組成物C-1.1は、繊維コードのゴム組成物への接着において一般的に使用されるRFLタイプの対照組成物である。この接着剤組成物は、レゾルシノールとホルムアルデヒドとをベースとする。

【0086】

接着剤組成物C-1.2は、ホルムアルデヒドとレゾルシノール/ホルムアルデヒド事前縮合樹脂とをベースとする対照組成物である。

30

接着剤組成物C-1.3は、フルフルアルデヒドとフロログルシノールとをベースとする対照組成物である。

接着剤組成物C-1.4は、ホルムアルデヒドとフロログルシノールとをベースとする対照組成物である。

【0087】

各水性接着剤組成物C-1.5~C-1.8は、1種以上のアルデヒドをベースとするフェノール/アルデヒド樹脂を含み、上記または各アルデヒドは、ホルムアルデヒドと異なる。適切な場合、各フェノール/アルデヒド樹脂は、式(1)の単一のアルデヒドをベースとする。別の形態においては、各フェノール/アルデヒド樹脂は、複数のアルデヒドおよび/または複数のフェノールをベースとし得る。本発明に従う水性接着剤組成物C-1.5は、フロログリシノールと2,5-フランジカルボキサルデヒドとをベースとする。本発明に従う水性接着剤組成物C-1.6は、レゾルシノールと2,5-フランジカルボキサルデヒドとをベースとする。本発明に従う水性接着剤組成物C-1.7は、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフィド(レゾルシノールスルフィド)と2,5-フランジカルボキサルデヒドとをベースとする。本発明に従う水性接着剤組成物C-1.8は、フロログリシノールと2,5-チオフェンジカルボキサルデヒドとをベースとする。従って、各水性接着剤組成物C-1.5~C-1.8は、ホルムアルデヒドを実質的に含まない。

40

【0088】

各接着剤組成物C-1.1~C-1.8は、0.1と30の値の範囲内のポリフェノール対アルデヒドの質量比を示す。

50

さらにまた、これらの接着剤組成物C-1.1～C-1.8は、全て、天然ゴム(NR)ラテックス、スチレン/ブタジエンコポリマー(SBR)ラテックスおよびビニルピリジン/スチレン/ブタジエン(VPSBR)ラテックスをベースとする。

【0089】

上記ゴム組成物と繊維材料間の結合の質は、繊維材料製のコード部分を加硫ゴム組成物から引抜くのに要する力を測定する試験によって判定する。このゴム組成物は、タイヤカーカス補強繊維プライのカレンダー加工において使用することができ、天然ゴム、カーボンブラックおよび標準添加剤をベースとする通常の組成物である。

【0090】

さらに詳細には、上記加硫物は、硬化前に互いに対し適用した計測200mm×4.5mmで且つ3.5mmの厚さを有する2枚のシートからなるゴムブロックである(その場合、得られるブロックの厚さは7mmである)。このブロックの作製においては、繊維コード(合計15本の部分)を、生状態の上記2枚のゴムシート間に、等間隔に離して、コード末端をこれらシートの両端から後の引張試験のために十分な長さを有して突出させながら封じ込める。上記コードを含むブロックを、その後、適切なモールド内に入れ、次いで加圧下に硬化させる。硬化温度および硬化時間は、意図する試験条件に合せ、当該技術の熟練者の採用に委ねる; 例えば、本例の場合、上記ブロックは、160 で15分間硬化させる。

10

【0091】

硬化終了時に、そのように加硫ブロックと15本のコード部分からなる試験標本を適切な引張試験装置の頭の間に置き、各部分を、個々に、所定の速度および所定の温度にて(例えば、本例においては、100mm/分および20 で)試験することができるようとする。

20

【0092】

接着レベルは、補強材を試験標本から引抜くための“引抜き”力(F_{max} で示す)を測定することによって特性決定する。任意に100と設定した対照試験標本値よりも高い値が、改良された結果、即ち、対照試験標本における引抜き力よりも高い引抜き力を指標する。各試験標本において実施した試験結果は、表1に要約している。注釈NTは、測定を実施しなかったことを意味する。

【0093】

III. 1. 試験1：ナイロン繊維コードの接着性

ナイロン(脂肪族ポリアミド-6,6)コードの場合、これらのコードを、一般に水溶液中のエポキシをベースとする、例えば、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルをベースとする第1の浴内で、事前コーティングすることが知られている。各成分を、水に、例えば以下の順序で攪拌しながら導入する: 0.5質量%のポリグリセロールポリグリシジルエーテル(例えば、Nagase Chemicals社からの“Denacol EX-512”)、0.03質量%の界面活性剤(品名“AOT 75”として販売されているジオクチルスルホコハク酸ナトリウム)および0.03質量%水酸化ナトリウム、99.44質量%の水。

30

【0094】

これらの実施例のナイロンコードは、140×2 (140texに等しい各ストランドの打込数)および250/250 (t/mでの撚り)組織の2本のストランドを含む合撚糸からなる; そのようにして事前コーティングしたこれらのコードを、引続き、本発明に従う水性接着剤組成物および対照組成物でサイジングし、次いで、180 の乾燥炉内で30秒間乾燥させる。その後、接着剤組成物を、上記繊維コードを230 の処理炉に30秒間通すことによって架橋させる。その後、集成体を、天然ゴム組成物と、加硫加熱処理によって、硬化により一体化させて、上述したような複合体試験標本を形成する。

40

【0095】

III. 2. 試験2：PET繊維コードの接着性

PET繊維コードの場合、これらのコードをナイロン繊維コードにおいて使用した方法と同様な方法で事前コーティングすることが知られている。

【0096】

これらの実施例のPET繊維コードは、144×2 (144texに等しい各PETストランドの打込数

50

)および420/420 (t/mでの撚り)組織の2本のストランドを含む合撚糸からなる; そのようにして事前コーティングしたこれらのコードを、引続き、ナイロン繊維コードにおいて使用した方法と同様な方法でサイジングする。その後、これらのコードを、天然ゴム組成物と、上記ナイロン繊維コードにおけるようにして、加硫加熱処理によって、硬化により一体化させて、複合体試験標本を形成する。

【0097】

本発明に従う接着剤組成物C-1.4、C-1.5、C-1.6およびC-1.8でサイジングした繊維コードは、組成物C-1.1でサイジングした対照コードの引抜き力 F_{max} (任意の100と設定した)と等価の引抜き力 F_{max} (対照組成物C-1.1に対して±10%)を示すことが判明している。接着剤組成物C-1.7でサイジングした繊維コードの引抜き力 F_{max} は、組成物C-1.1でサイジングした対照コードの引抜き力 F_{max} よりも低いとしても、当業者にとっては十分である有意の引抜き力を得ることを可能にしている。このことは、これらの結果が、繊維コードのジエンエラストマー組成物に対する十分な接着結合を確保するのに全く許容し得るものであることによる。

10

【0098】

多くにおいて、本発明に従う組成物C-1.5~C-1.8は、芳香族ポリアルデヒドの反応性よりも高い反応性を先駆的に示す芳香族モノアルデヒドを使用している組成物C-1.2~C-1.3の引抜き力 F_{max} よりもはるかに高い引抜き力 F_{max} を示すことが注目される。

また、フロログリシノールを含む本発明に従う組成物C-1.5およびC-1.8が最高の引抜き力 F_{max} を示す組成物であることも注目される。

20

【0099】

結論として、これらの種々の試験の結果は、本発明に従う接着剤が、ホルムアルデヒドが、本発明の接着剤組成物のアルデヒドとは対照的に、石油に由来する通常のRFL接着剤の使用に対する有利で強力な代替手段を構成することを明白に実証している。

【0100】

表1

接着剤組成物	C- 1.1	C- 1.2	C- 1.3	C- 1.4	C- 1..5	C- 1.6	C- 1.7	C- 1.8
アルデヒド								
ホルムアルデヒド (1)	0.9	-	-	0.9	-	-	-	-
2,5-フランジカルボキサルデヒド (2)	-	-	-	-	0.9	0.9	0.9	-
フルフルアルデヒド (3)	-	0.5	0.9	-	-	-	-	-
2,5-チオフェンジカルボキサルデヒド (4)	-	-	-	-	-	-	-	0.9
ポリフェノール								
レゾルシノール (5)	1.7	-	-	-	-	1.7	-	-
フロログリシノール (6)	-	-	1.7	1.7	1.7	-	-	1.7
2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフィド (7)	-	-	-	-	-	-	1.7	-
SRF 1524 (8)	-	2.1	-	-	-	-	-	-
水酸化ナトリウム (9)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
エラストマーラテックス								
NR (10)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
SBR (11)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
VP-SBR (12)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
アンモニア水 (13)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
接着剤組成物乾燥物の総質量	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3
水の質量	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7
接着性試験								
20℃でのF _{max} (ナイロン)	100	69	78	NT	NT	NT	NT	NT
20℃でのF _{max} (PET)	100	78	87	99	93	93	78	98

- (1) ホルムアルデヒド (Caldic社から ; 36%に希釈) ;
 (2) 2,5-フランジカルボキサルデヒド (Aldrich社から ; 純度97%) ;
 (3) フルフルアルデヒド (Aldrich社から ; 純度99%) ;
 (4) 2,5-チオフェンジカルボキサルデヒド (Aldrich社から ; 純度98%) ;
 (5) レゾルシノール (Sumitomo社から ; 純度99.5%) ;
 (6) フロログリシノール (Alfa Aesar社から ; 純度99%) ;
 (7) 2,2',4,4' - テトラヒドロキシジフェニルスルフィド (Alfa Aesar社から ; 純度98%) ;
 (8) 事前縮合樹脂 SRF 1524 (Schenectady社から ; 75%に希釈) ;
 (9) 水酸化ナトリウム (Aldrich社から ; 30%に希釈) ;
 (10) NRラテックス (Bee tex社からの "Trang Latex" ; 61質量%に希釈) ;
 (11) SBRラテックス (Jubilant社からの "Encord-201" ; 41質量%に希釈) ;
 (12) ビニルピリジン/スチレン/ブタジエンラテックス (Eliokem社からの "VP 106S" ; 41%に希釈) ;
 (13) アンモニア水 (Aldrich社から ; 21%に希釈剤)。

【符号の説明】

【0 1 0 1】

- 1 空気式タイヤ
 2 クラウン

10

20

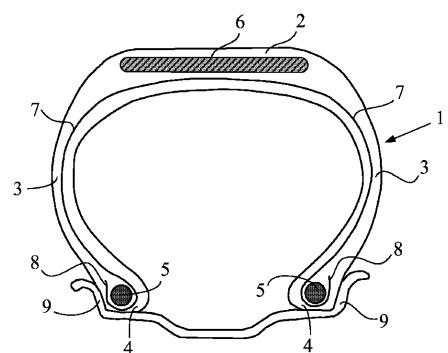
30

40

50

- 3 側壁
- 4 ビード
- 5 ビードスレッド
- 6 クラウン補強材(ベルト)
- 7 カーカス補強材
- 8 カーカス補強材の上返し
- 9 車輪リム

【図1】

Figure

フロントページの続き

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 ミシュー クレマン

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラース デ カルム -
デショ - 2 3 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュ
ラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 3 5

(72)発明者 ドアノー ダヴィド

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラース デ カルム -
デショ - 2 3 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュ
ラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 3 5

審査官 佐宗 千春

(56)参考文献 米国特許第08247490(US, B1)

国際公開第2013/017423(WO, A1)

中国特許出願公開第102827336(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)