



(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 I776458 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：110112806

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 08 日

(51)Int. Cl. :	<i>C08G18/12 (2006.01)</i>	<i>C08G18/32 (2006.01)</i>
	<i>C08G18/42 (2006.01)</i>	<i>C08G18/75 (2006.01)</i>
	<i>C09J175/06 (2006.01)</i>	<i>C09J109/08 (2006.01)</i>
	<i>C09J11/06 (2006.01)</i>	<i>D02G3/36 (2006.01)</i>
	<i>D02G3/48 (2006.01)</i>	<i>D06M13/11 (2006.01)</i>
	<i>D06M13/405 (2006.01)</i>	<i>D06M15/572 (2006.01)</i>
	<i>D06M15/693 (2006.01)</i>	<i>B60C9/00 (2006.01)</i>
	<i>D06M101/32 (2006.01)</i>	

(30)優先權：2020/04/09 南韓 10-2020-0043568

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

(72)發明人：李成揆 LEE, SUNG GYU (KR)；全玉花 JEON, OK HWA (KR)；李閔鎬 LEE, MIN HO (KR)

(74)代理人：侯德銘；林彥丞

(56)參考文獻：

CN 108623779A

CN 110520495A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 24 頁

(54)名稱

用於輪胎簾線的黏著劑組成物、輪胎簾線及輪胎

(57)摘要

本發明是關於一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物、一種包含由該黏著劑組成物形成的黏著層的輪胎簾線、以及一種包含該輪胎簾線的輪胎，其中，該黏著劑組成物包括：環氧化物；乳膠；脂環聚氨酯樹脂，其重量平均分子量（Mw）是 250,000 至 350,000；胺化合物；以及水。

This invention relates to an adhesive composition for a tire cord including: an epoxy compound; latex; an alicyclic polyurethane resin having a weight average molecular weight (Mw) of 250,000 to 350,000; an amine compound; and water, a tire cord including an adhesive layer formed from the adhesive composition, and a tire including the tire cord.

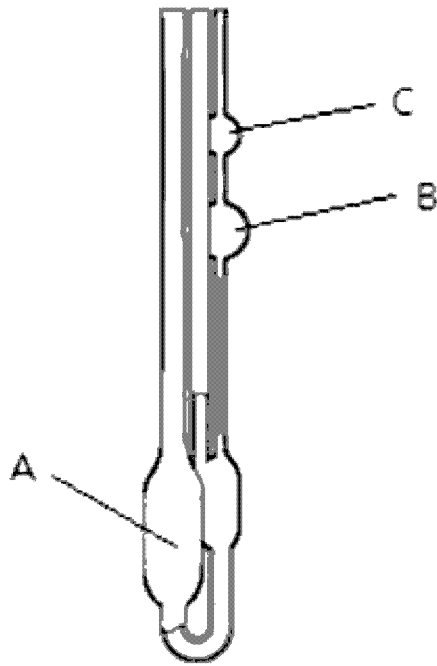
指定代表圖：

符號簡單說明：

A:管

B:部分

C:部分



【圖 1】



I776458

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】

用於輪胎簾線的黏著劑組成物、輪胎簾線及輪胎

【英文發明名稱】

ADHESIVE COMPOSITION FOR TIRE CORD, TIRE CORD, AND TIRE

【中文】

本發明是關於一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物、一種包含由該黏著劑組成物形成的黏著層的輪胎簾線、以及一種包含該輪胎簾線的輪胎，其中，該黏著劑組成物包括：環氧化物；乳膠；脂環聚氨酯樹脂，其重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000；胺化合物；以及水。

【英文】

This invention relates to an adhesive composition for a tire cord including: an epoxy compound; latex; an alicyclic polyurethane resin having a weight average molecular weight (Mw) of 250,000 to 350,000; an amine compound; and water, a tire cord including an adhesive layer formed from the adhesive composition, and a tire including the tire cord.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

A:管

B:部分

C:部分

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於輪胎簾線的黏著劑組成物、輪胎簾線及輪胎

【英文發明名稱】

ADHESIVE COMPOSITION FOR TIRE CORD, TIRE CORD, AND TIRE

【技術領域】

【0001】 本發明是關於用於一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物、一種輪胎簾線及一種輪胎。

【先前技術】

【0002】 為了加強橡膠結構的強度，使用了纖維增強材料。舉例來說，在橡膠輪胎中，可以使用聚酯纖維、聚醯胺纖維、芳香族聚醯胺纖維或聚乙烯醇纖維等作為增強材料。並且，在某些情況下，取決於所述纖維，纖維與橡膠之間的黏著力不佳，因此，在纖維的表面上塗佈黏著劑，以輔助纖維與橡膠之間的黏著力。舉例來說，為了改善用於輪胎簾線的聚酯纖維（原料簾線, raw cord）與輪胎橡膠之間的黏著強度，將黏著劑塗佈在聚酯纖維上。

【0003】 一般來說，在用於上述目的的黏著劑中，包括包含間苯二酚-甲醛（resorcinol-formaldehyde, RF）或其衍生成分的橡膠（或乳膠）。然而，已知為致癌物之含有間苯二酚、一種苯酚和甲醛的RF已知對人體有害。並且，對於包含RF的黏著劑廢液，往往需要特定的後續管理和後處理成本。

【0004】 同時，可以考慮浸漬或噴塗作為將上述黏著劑組成物塗佈在纖維增強材料上的方法。在這個製備過程中，應該將構成黏著劑組成物的各個成分均勻地混合並分散在組成物所含的溶劑中。並且，即使在浸漬或噴塗了其中各成分均勻地混合並分散的組成物之後，也應該將其以適當的量均勻地塗佈在纖維增強材料的表面上。如果組成物的成分沒有充分混合，或者由於溶劑的過量使用而使組成物的流動性過度增加，則無法確保黏著強度。

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 本發明的一個目的是提供一種用於輪胎簾線的環保黏著劑組成物，其能夠顯著地改善輪胎橡膠與輪胎簾線之間的黏著強度和耐熱黏著強度。

【0006】 本發明的另一個目的是提供一種輪胎簾線，其對於輪胎橡膠具有高度的黏著強度和耐熱黏著力，因此能夠改善輪胎的耐久性。

【0007】 本發明的另一個目的是提供一種輪胎，其包括該輪胎簾線。

[解決問題之技術手段]

【0008】 於此，本發明提供一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物，包括：環氧化物；乳膠；脂環聚氨酯樹脂，其重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000；胺化合物；以及水。

【0009】 於此，本發明還提供一種輪胎簾線，包括：纖維基材；以及黏著層，形成在該纖維基材上，並由該用於輪胎簾線的黏著劑組成物所形成。

【0010】 於此，本發明又提供一種輪胎簾線，包括：纖維基材；以及黏著層，形成在該纖維基材上，並且，該黏著層包括：環氧化物；乳膠；脂環聚氨酯樹脂，其重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000；以及胺化合物。

【0011】 於此，本發明也提供一種輪胎，其包括該輪胎簾線。

【0012】 以下，將詳細說明根據本發明特定實施例之用於輪胎簾線的黏著劑組成物、輪胎簾線及輪胎。

【0013】 如在此所使用的，重量平均分子量意指由GPC方法測量到之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。在測量由GPC方法測量到之聚苯乙烯換算的重量平均分子量的過程中，可以使用公知的分析設備、諸如折射率偵檢器的偵檢器和分析管柱，並可以應用常用的溫度條件、溶劑和流速。

【0014】 作為測量條件的具體示例，藉由秤取2.12 g的無水氯化鋰（LiCl），放入1L容量瓶中，並溶解在NN-二甲基甲醯胺（DMF）中，製備用於分析的0.05%-LiCl/DMF溶液。將0.0250 g（25 mg）的聚合物樣品如聚氨酯樹脂引入到試樣瓶中，並添加10 mL的0.05%-LiCl/DMF並溶解。然後，使用孔徑是0.45 μm 的針筒過濾器過濾溶液，並將100 μL 的溶液引入到GPC中，並且，使用LiCl/DMF並將其以1.0 mL/min的流速引入，以作為GPC的流動相，並且，串聯一個Agilent PLgel 5 μm Guard保護管柱（7.5 x 50 mm）和兩個Agilent PLgel 5 μm Mixed D管柱（7.5 x 300 mm），以作為管柱，並且，使用Agilent 1260 Infinity II系統RI偵檢器作為偵檢器，測量溫度是40°C。

第2頁，共19頁(發明說明書)

【0015】 在標準物質的情況下，將0.0050 g (5 mg) 的聚苯乙烯引入試樣瓶中，並添加5 mL的0.05%-LiCl/DMF並溶解，並且，由上述方法進行測量。透過PS 842000、193000、65000、16200、和4000繪製校準曲線。

【0016】 根據本發明的一個實施例，提供一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物，包括：環氧化物；乳膠；脂環聚氨酯樹脂，其重量平均分子量(M_w)是250,000至350,000；胺化合物；以及水。

【0017】 發明人透過實驗證實，應用於輪胎簾線的黏著劑組成物即使包含一般的聚氨酯樹脂也不能充分地確保黏著強度，而在使用具有預定的重量平均分子量的脂環聚氨酯樹脂的情況下，能夠顯著地改善黏著強度和耐熱黏著強度，特別是展現出對於輪胎橡膠的高度黏著強度和耐熱黏著力，因此能夠改善輪胎的耐久性，從而完成了本發明。

【0018】 更具體地說，由於包含在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中之脂環聚氨酯樹脂的重量平均分子量(M_w)是250,000至350,000，因此用於輪胎簾線的黏著劑組成物在室溫可以具有與乳膠相似的黏度，即使在高溫也不會發生水解，且該組成物具有高黏著力並在攪拌過程中是穩定的。

【0019】 具體來說，聚氨酯之重量平均分子量(M_w)的下限可以例如是255,000或更高、260,000或更高、265,000或更高、270,000或更高、275,000或更高、280,000或更高、285,000或更高、290,000或更高、295,000或更高、300,000或更高、或305,000或更高。並且，聚氨酯的重量平均分子量(M_w)的上限可以例如是345,000或更低、340,000或更低、335,000或更低、330,000或更低、325,000或更低、320,000或更低、315,000或更低、310,000或更低、305,000或更低、或300,000或更低。

【0020】 如果脂環聚氨酯樹脂的重量平均分子量(M_w)低，則用於輪胎簾線的黏著劑組成物的黏度可能相對低，因此，可能無法展現出充分的黏著性能，並可能無法確保對於輪胎橡膠的高度黏著強度和耐熱黏著力。

【0021】 如果脂環聚氨酯樹脂的重量平均分子量(M_w)高，則用於輪胎簾線的黏著劑組成物的黏度可能顯著地增加，因此，其他成分可能無法均勻地混合，且因此，可能難以確保均勻的黏著強度。並且，如果脂環聚氨酯樹脂的重量平均分子量(M_w)高，則脂環聚氨酯樹脂本身可能預先反應或與其他成分

反應形成凝膠，因此，可能干擾均勻的黏著劑溶液的製備，並可能造成產品的外觀缺陷。

【0022】 同時，重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的脂環聚氨酯樹脂保護或捕捉下述的胺化合物，因此使得由黏著劑組成物形成的黏著層（或塗層）的穩定固化成為可能。並且，由於聚氨酯具有與橡膠或乳膠成分的絕佳親和力，其有助於黏著劑組成物對於包含橡膠的黏附體的穩定黏著力，因此確保了對於黏附體的絕佳黏著強度（特別是耐熱黏著強度）。並且，在使用水分散性聚氨酯的情況下，也可以確保聚氨酯的耐磨性和彈性。

【0023】 重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的脂環聚氨酯樹脂包括脂環結構，因此，不只能夠改善用於輪胎簾線的黏著劑組成物及由其製備的輪胎簾線的機械強度和尺寸穩定性，也能夠增強耐熱和疲勞性質。

【0024】 相反地，在用於輪胎簾線的黏著劑組成物包含其分子中含有芳香族基團的芳香族聚氨酯樹脂的情況下，使用該黏著劑組成物製備的輪胎簾線的抗拉強度或抗疲勞性可能劣化，或者該用於輪胎簾線的黏著劑組成物的均勻性或均質性可能劣化，因此，黏著強度可能劣化。

【0025】 重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的脂環聚氨酯樹脂可以包括多異氰酸酯（polyisocyanate）與多元醇之間的反應產物，其中，該多異氰酸酯包含一個或更多個碳數是4至30的脂環基團，更具體地說，該脂環聚氨酯樹脂可以包括二異氰酸酯與多元醇之間的反應產物，其中，該二異氰酸酯包含一個或更多個碳數是4至30的脂環基團，並包含總碳數是4至40的中心基團。

【0026】 脂環二異氰酸酯可以是4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯（H12MDI）、異佛酮二異氰酸酯（IPDI）、1,4-環己基二異氰酸酯（1,4-cyclohexylene diisocyanate）、或其混合物。

【0027】 作為多元醇的示例，可以提及聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇等。

【0028】 重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的脂環聚氨酯樹脂可以進一步包括：醇系材料，例如乙二醇（EG）、1,4-丁二醇（BD）、1,6-己二醇（HD）、三羥甲基丙烷（TMP）等；以及擴鏈劑，例如乙二胺（EDA）、二乙醇胺等。

【0029】 同時，脂環聚氨酯樹脂可以是分散在水（ H_2O ）中的聚氨酯。包含在水分散性聚氨酯中之水的含量並未特別受限。舉例來說，水分散性聚氨酯中之水的含量可以是40 wt%至80 wt%，而其他含量可以由聚氨酯佔據。根據情況，水分散性聚氨酯可以包含少量的已知添加物，其含量是約10 wt%或更低、約5 wt%或更低、或約1 wt%或更低。

【0030】 更具體地說，脂環聚氨酯樹脂可以是由脂環聚氨酯離子聚合物形成的水分散性脂環聚氨酯樹脂。

【0031】 由脂環聚氨酯離子聚合物形成的水分散性脂環聚氨酯樹脂可以如下製備：由諸如4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯（H12MDI）等的脂環多異氰酸酯、1,6-己二醇（HD）、和二羥甲基丁酸（DMBA）等製備聚酯聚氨酯（PU），將其以三乙醇胺（TEA）中和，然後將其分散在水中，並在水中以乙二胺（EDA）進行擴鏈。

【0032】 更具體地說，脂環聚氨酯樹脂可以包含1至20 mol%之衍生自一種或更多種化合物的部分，該一種或更多種化合物選自由二羥甲基丁酸及二羥甲基丙酸所組成的群組。

【0033】 在脂環聚氨酯樹脂中，所述衍生自一種或更多種選自由二羥甲基丁酸及二羥甲基丙酸所組成的群組的化合物的部分連接脂環聚氨酯樹脂表面上的離子官能基，因此增加整個分子在水中分散期間的穩定程度，從而，用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以在高溫具有黏著強度和可撓性。

【0034】 如果在環聚氨酯樹脂中，所述衍生自一種或更多種選自由二羥甲基丁酸及二羥甲基丙酸所組成的群組的化合物的部分的含量過少，則脂環聚氨酯樹脂的聚合度可能降低，或者可能無法充分地確保分子量。

【0035】 如果在環聚氨酯樹脂中，所述衍生自一種或更多種選自由二羥甲基丁酸及二羥甲基丙酸所組成的群組的化合物的部分的含量過高，則用於輪胎簾線的黏著劑組成物的黏度可能增加，或者可能在組成物中形成淤泥。

【0036】 同時，用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以包括0.5至10 wt%的重量平均分子量（ M_w ）是250,000至350,000的脂環聚氨酯樹脂。

【0037】 如果用於輪胎簾線的黏著劑組成物包括與環氧化物相比低含量的脂環聚氨酯樹脂，則黏著性能和疲勞性質可能劣化，且黏著強度可能顯著地劣化。如果用於輪胎簾線的黏著劑組成物包含與環氧化物相比過量的脂環聚氮

酯樹脂，則用於輪胎簾線的黏著劑組成物的濃度可能顯著地增加，因此，在應用黏著劑組成物的過程中可能產生淤泥或可能產生凝膠，並可能造成產品的外觀缺陷。

【0038】 同時，用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以讓使用烏氏黏度計在室溫測量到的黏度滿足在2.50至2.85的範圍內。

【0039】 「室溫」是指並未特別升溫或降溫的狀態，舉例來說，它可以指15至30°C的範圍內的溫度。具體來說，在上述溫度範圍內，室溫可以是17°C或更高、19°C或更高、21°C或更高、或23°C或更高，並且是29°C或更低、或27°C或更低的溫度。

【0040】 並且，在整個說明書中，除非特別定義，否則對性質進行數值評估的溫度可以是室溫。

【0041】 具體來說，組成物的黏度的下限可以例如是2.51或更高、2.52或更高、2.53或更高、2.54或更高、2.55或更高、2.56或更高、2.57或更高、2.58或更高、2.59或更高、2.60或更高、2.61或更高、2.62或更高、2.63或更高、2.64或更高、2.65或更高、2.66或更高、2.67或更高、2.68或更高、2.69或更高、或2.70或更高。

【0042】 並且，組成物的黏度的上限可以例如是2.84或更低、2.83或更低、2.82或更低、2.81或更低、2.80或更低、2.79或更低、2.78或更低、2.77或更低、2.76或更低、2.75或更低、2.74或更低、2.73或更低、2.72或更低、或2.71或更低。

【0043】 在用於輪胎簾線的黏著劑組成物滿足上述黏度範圍的情況下，如下列實驗所示，可以確保最佳吸附率（pick up rate），可以改善加工性和生產力，並可以提供絕佳的黏著強度。

【0044】 特別是經確認，考慮到起火的風險、對人體的傷害、組成物的其他成分的分散性等，在使用水（H₂O）取代有機溶劑作為黏著劑組成物或包含在組成物中之各個組分的分散介質的情況下，黏著劑組成物的黏度可能降低，並可能無法確保充分的黏著強度。

【0045】 環氧化物作用為固化劑，因此在對黏著劑進行熱處理時形成三維網狀結構，並為由黏著劑組成物形成的塗層提供黏著強度和塗層穩定性。

【0046】 假設滿足上述說明的總組成物的黏度範圍，則包含在黏著劑組成物中之環氧化物的種類並未特別受限。舉例來說，可以使用：縮水甘油醚系化

合物，例如二甘醇-二縮水甘油醚、聚乙二醇-二縮水甘油醚、聚丙二醇-二縮水甘油醚、新戊二醇-二縮水甘油醚、1,6-己二醇-二縮水甘油醚、甘油-聚縮水甘油醚、三羥甲基丙烷-聚縮水甘油醚、聚甘油-聚縮水甘油醚、新戊四醇-聚縮水甘油醚、二甘油-聚縮水甘油醚、山梨醇-聚縮水甘油醚等；酚醛清漆型環氧樹脂，如苯酚酚醛清漆型環氧樹脂或甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等；以及雙酚型環氧樹脂，如雙酚A型環氧樹脂或雙酚F型環氧樹脂等。

【0047】 並且，假設滿足上述說明的總組成物的黏度範圍，則可以使用已知或市售的環氧化物。舉例來說，可以使用來自Nagase的EX614B、來自可隆（Kolon）的KETL6000、來自IpoX Chemical的CL16、或來自Raschig的GE500等，作為環氧化物。

【0048】 上述建議的市售山梨醇聚縮水甘油醚的環氧當量（g/EQ）可以是120至300 g/eq，並且，如果山梨醇聚縮水甘油醚的當量小於120，則環氧樹脂的聚合單元可能較小，且因此，可能難以形成異氰酸酯之間的網狀結構。並且，如果其大於300，則每單元分子的環氧量可能相對不足，且因此，黏著強度可能劣化。

【0049】 用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以包括0.1至10 wt%的環氧化物。

【0050】 用於輪胎簾線的黏著劑組成物所包含的乳膠是考慮到該組成物的使用而使用的成分。

【0051】 具體來說，黏著劑組成物可以用於黏附體成分，例如橡膠複合物、橡膠結構或橡膠增強材料，並且在使用乳膠的情況下，其可以有利於確保與黏附體的親和力、相容性、或黏著強度。根據情況，包含在黏著劑組成物中的乳膠成分可以與黏附體的橡膠成分相同。

【0052】 根據一個示例，乳膠可以不包含間苯二酚-甲醛或其衍生成分。亦即，所述組成物可以是無RF的組成物。因此，能更提供相較於使用RF乳膠的先前技術而言對於人體無害的環保黏著劑組成物。並且，這類黏著劑組成物的使用具有減少後續管理和後處理成本的優點。

【0053】 能夠用於組成物中的乳膠的種類並未特別受限，只要其不包含間苯二酚-甲醛或其衍生成分，並滿足上述說明的總組成物的黏度即可。

【0054】 根據一個示例，可以使用天然橡膠乳膠、乙烯基-吡啶-苯乙烯-丁二烯共聚物乳膠（VP乳膠）、苯乙烯-丁二烯系共聚物乳膠、丙烯酸酯系共聚物乳膠、丁基橡膠乳膠、氯丁二烯橡膠乳膠、或其改質乳膠，來作為乳膠。對於改質乳膠，改質乳膠的方法或乳膠的具體種類並未特別受限。舉例來說，可以使用以羧酸等改質乙烯基-吡啶-苯乙烯-丁二烯系共聚物所獲得的改質乳膠。

【0055】 可以使用市售的乳膠，只要滿足下述的總組成物的黏度即可。舉例來說，可以使用市售的產品，例如來自Denaka的LM-60、來自APCOTEX的VP-150、來自Nippon A&L的VB-1099、或來自Closlen的5218或0653等，作為VP乳膠。

【0056】 根據一個示例，黏著劑組成物中可以使用包含一個或更多個以上所述之乳膠的乳膠成分。

【0057】 根據一個示例，用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以包括1.0 wt%至30 wt %的乳膠。在滿足上述範圍的情況下，其可以有利於確保對於使用用於輪胎簾線的黏著劑組成物之含橡膠黏附體的親和力、相容性、或黏著強度。

【0058】 根據一個示例，乳膠可以在溶解於溶劑（水或有機溶劑）中的同時，與組成物的其他成分混合。

【0059】 包含在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中的胺化合物作用為固化劑。由於胺化合物帶來的固化或加速固化，可以形成穩定的塗層。

【0060】 在用於輪胎簾線的黏著劑組成物中，考慮到取決於重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的脂環聚氨基酯樹脂和溶劑（水）的使用的黏度降低，可以使用一種或更多種胺化合物。具體來說，黏著劑組成物可以包含至少一種具有鏈結構的胺化合物。

【0061】 根據一個示例，具有鏈結構的胺化合物可以是衍生自乙二胺與硬脂酸的反應化合物。在此，胺化合物的碳數可以是8至20（產品名：AcrawaxTM C分散液，來自Lonza）。胺化合物可以以固態或液態存在，並且在其以固態存在的情況下，可以使用用於將其分散成液態的溶劑。

【0062】 並且，胺化合物的種類並未特別受限，可以使用能夠用作固化劑的胺化合物作為根據本發明一個示例的胺化合物，而未受限。作為胺化合物，舉例來說，可以使用脂環胺、脂族胺、和芳族胺中的至少一者。

【0063】 更具體地說，可以使用來自DAEJUNG的哌啶（Piperazine）、來自Kukdo Chemical的G640、來自Huntsman Corporation的HK511等，作為根據本發明一個示例的胺化合物。

【0064】 考慮到用於輪胎簾線的黏著劑組成物的加速固化，具有鏈結構的胺化合物與脂環胺化合物的重量可以是1:1至3:1或7:1。

【0065】 用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以包括0.1至10 wt%的胺化合物。

【0066】 用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以包括水（H₂O）。

【0067】 具體來說，考慮到對人體的傷害和起火的風險，所述用於輪胎簾線的黏著劑組成物使用水作為溶劑，取代有機溶劑（例如甲苯或乙醇）。亦即，用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以是水系或水性的組成物。

【0068】 根據一個示例，在黏著劑組成物用作溶劑的水可以是去礦質水。

【0069】 根據一個示例，基於測量其黏度的組成物的總重量，水的含量可以是50 wt%或更高、或65 wt%或更高。具體來說，水的含量的下限可以例如是70 wt%或更高、75 wt%或更高、或80 wt%或更高。並且，水的含量的上限可以例如是95 wt%或更低、85 wt%或更低、或75 wt%或更低。在滿足上述範圍的情況下，構成組成物的各個成分可以充分地分散在溶劑中。

【0070】 根據一個示例，水在總組成物中的含量可以指混合作為溶劑之水的含量。

【0071】 根據一個示例，水在總組成物中的含量可以不只包含混合作為溶劑的水的含量，還包含混合在其他成分中的水的含量，例如用於分散重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的脂環聚氨酯樹脂的水的含量。

【0072】 同時，用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以進一步包括一種或更多種交聯劑，選自由異氰酸酯系化合物、氮丙啶（aziridine）系化合物、及金屬螯合化合物所組成的群組。

【0073】 用於賦予黏著強度和內聚強度的交聯劑的種類並未特別受限，可以使用一般的化合物，例如異氰酸酯系化合物、氮丙啶系化合物、環氧系化合物、金屬螯合化合物等。

【0074】 用於輪胎簾線的黏著劑組成物可以以1至20 wt%的含量包括交聯劑。

【0075】 在對黏著劑進行熱處理時，交聯劑形成三維網狀結構，從而向由黏著劑組成物形成的塗層賦予黏著強度和塗層穩定性。

【0076】 異氰酸酯的種類並未特別受限，但它可以考量上述說明的組成物的黏度範圍加以選擇。舉例來說，可以使用包含脂環基團的化合物，即脂環異氰酸酯，作為異氰酸酯。芳香族多異氰酸酯相較於非芳香族多異氰酸酯可以確保高反應速率，因此，它可以有利於增加水性組成物的低黏度。

【0077】 根據一個示例，包含在異氰酸酯化合物中的芳香族基團可以是苯基，並且，舉例來說，可以使用亞甲基二苯基多異氰酸酯或多亞甲基聚苯基多異氰酸酯（polymethylene polyphenyl polyisocyanate）等，作為包含這類芳香族基團的異氰酸酯。

【0078】 根據一個示例，異氰酸酯化合物可以是封端異氰酸酯。封端異氰酸酯化合物可以由將已知的封端劑添加到多異氰酸酯化合物中的反應來製備。舉例來說，可以使用以下物質作為這類封端劑：酚，例如苯酚、苯硫酚、氯苯酚、甲酚、間苯二酚、對二級丁苯酚、對三級丁苯酚、對二級戊苯酚、對辛苯酚、對壬苯酚；二級或三級醇，例如異丙醇、三級丁醇等；芳香族二級胺，例如二苯胺、二甲苯胺等；醯亞胺，例如鄰苯二甲酸；內醯胺，例如 δ -戊內醯胺等；己內醯胺，例如 ϵ -己內醯胺；活性亞甲基化合物，例如丙二酸二烷基酯、乙醯丙酮、乙醯乙酸烷基酯等；肟（oxime），例如丙酮肟、甲基乙基酮肟、環己酮肟等；諸如3-羥基吡啶的鹼性含氮化合物、酸性亞硫酸鈉等。

【0079】 更具體地說，可以使用市售的水分散性封端異氰酸酯產品，例如來自EMS的IL-6、來自MEISEI Chemical的DM-6500等，作為異氰酸酯。

【0080】 並且，假設滿足上述說明的總組成物的黏度範圍，則可以使用已知或市售的異氰酸酯化合物。舉例來說，可以使用市售的水分散性封端異氰酸酯產品，例如來自EMS的IL-6、來自MEISEI Chemical的DM-6500等。

【0081】 同時，根據本發明的另一個實施例，提供一種輪胎簾線，包括：纖維基材；以及黏著層，形成在該纖維基材上，並由所述根據一個實施例的黏著劑組成物所形成。

【0082】 對於根據上述實施例之用於輪胎簾線的黏著劑組成物的細節，適用上述說明。

【0083】 用於輪胎簾線的黏著劑組成物不包含間苯二酚-甲醛或其衍生成分，因此它是環保的，並且它能夠顯著地改善輪胎橡膠與輪胎簾線之間的黏著強度或耐熱黏著強度，因此對於輪胎橡膠具有高度的黏著強度或耐熱黏著強度，並能夠改善輪胎的耐久性。並且，根據本發明，提供一種輪胎，其包括該輪胎簾線。

【0084】 雖然輪胎簾線的具體使用並未受限，但由於包括黏著層，能夠實現對於混合簾線的更高黏著力，並且它可以適用於需要較高耐熱黏著力的大型輪胎。

【0085】 根據本發明的又一個實施例，提供一種輪胎簾線，包括：纖維基材；以及黏著層，形成在該纖維基材上，並且，該黏著層包含：環氧化物；乳膠；脂環聚氨酯樹脂，其重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000；以及胺化合物。

【0086】 用於輪胎簾線的黏著劑組成物不包括間苯二酚-甲醛或其衍生成分，因此它是環保的，並且它能夠顯著地改善輪胎橡膠與輪胎簾線之間的黏著強度或耐熱黏著強度，因此對於輪胎橡膠具有高度的黏著強度或耐熱黏著強度，並能夠改善輪胎的耐久性。並且，根據本發明，提供一種輪胎，其包括該輪胎簾線。

【0087】 重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的脂環聚氨酯樹脂可以包括多異氰酸酯與多元醇的反應產物，該多異氰酸酯包含一個或更多個碳數是4至30的脂環基團。

【0088】 脂環聚氨酯樹脂可以包含1至20 mol%之衍生自一種或更多種化合物的部分，該一種或更多種化合物選自由二羥甲基丁酸及二羥甲基丙酸所組成的群組。

【0089】 纖維基材可以是包含聚酯纖維的原料簾線。

【0090】 雖然輪胎簾線的具體使用並未受限，但由於包括黏著層，能夠實現對於混合簾線的更高黏著力，並且它可以適用於需要較高耐熱黏著力的大型輪胎。

【0091】 同時，根據又一個實施例，提供一種輪胎，其包括所述輪胎簾線。

【0092】 充氣輪胎可以包括：胎面部；一對胎肩部，分別延伸到圍繞胎面部的兩側；一對側壁部，延伸到各個胎肩部；一對胎唇部，分別延伸到各個側

壁部；胎體層，形成在胎面部、胎肩部、側壁部和胎唇部的內部；簾線，位於胎體層內部；帶束部，位於胎面部的內表面與胎體層之間；以及內襯，黏合到胎體層內部。

[對照先前技術之功效]

【0093】 根據本發明，能夠提供：一種用於輪胎簾線的環保黏著劑組成物，其能夠顯著地改善輪胎橡膠與輪胎簾線之間的黏著強度和耐熱黏著強度；一種輪胎簾線，其對於輪胎橡膠具有高度的黏著強度和耐熱黏著強度，並因此能夠改善輪胎的耐久性；以及一種包含該輪胎簾線的輪胎。

【圖式簡單說明】

【0094】 圖1是示出實驗例1中使用的烏氏黏度計的示意圖。

【實施方式】

【0095】 將在以下示例中更詳細地說明本發明。然而，這些示例的提出只用於說明本發明，本發明的範圍不限於此。

[實施例和比較例：用於輪胎簾線的黏著劑組成物及輪胎簾線的製備]

實施例1

(1) 水分散性聚氨酯樹脂的合成

【0096】 以如下表1所示的莫耳比，引入聚酯多元醇（重量平均分子量：2000）、二醇(1,6-己二醇)、和二羥甲基丁酸（DMBA），並在 $75\pm 5^{\circ}\text{C}$ 和常壓混合4小時。

【0097】 並且，以如下表1所示的莫耳比，將4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯（ H_{12}MDI ）添加到混合物中，並進行反應2小時，以製備脂環聚氨酯預聚物。

【0098】 將上述製備的預聚物的反應溫度降低至 60°C ，並將中和劑（三乙醇胺，TEA）引入到溶劑（丙酮）中，以進行分散。在此，使用攪拌器進行分散，攪拌器的轉速保持在1000至1500RPM。在完成分散之後，對預聚物進行減壓以除去丙酮。

【0099】 在中和的預聚物中引入蒸餾水，使固體含量變成60 wt%。並且，添加擴鏈劑（乙二胺，EDA），以製備水分散性脂環聚氨酯（重量平均分子量：308,000 g/mol）。

(2) 用於輪胎簾線的黏著劑組成物的製備

【0100】 以如下表4所示的含量比（wt%）將成分混合，並在約20℃的溫度攪拌24小時，以製備實施例和比較例的各個組成物。

(3) 輪胎簾線的製備

【0101】 使用聚酯紗線製備撚數是360 TPM的兩股初撚紗（Z方向），然後，將兩股初撚紗以360 TPM的撚數複撚一起，以製備股紗（1650 dtex/2股）。使用如此製備而成的股紗作為原料簾線。

【0102】 將由聚酯構成的原料簾線浸入第一塗佈溶液中，然後在150℃的乾燥溫度和240℃的固化溫度分別進行熱處理1分鐘，以形成第一塗層，從而為原料簾線提供反應活性基團。

【0103】 然後，為了將黏著劑組成物設置到其上形成有第一塗層的原料簾線，將其上形成有第一塗層的原料簾線浸入第二塗佈溶液中，然後乾燥和固化。在此，乾燥和固化透過在150℃的乾燥溫度和235℃的固化溫度分別進行處理1分鐘來進行。浸入第一塗佈溶液的過程和浸入第二塗佈溶液的過程是連續進行，其中，張力是0.5 g/d。從而，以浸漬簾線的形式製備出輪胎簾線。

實施例2至10

(1) 水分散性聚氨酯樹脂的合成

【0104】 水分散性脂環聚氨酯由與實施例1相同的方法來製備，但是所使用成分的莫耳比改成如下表1或表2所示者。

(2) 用於輪胎簾線的黏著劑組成物的製備

【0105】 以如下列表4或表5所示的含量比（wt%）將成分混合，並在約20℃的溫度攪拌24小時，以製備各個組成物。

(3) 輪胎簾線的製備

【0106】 輪胎簾線由與實施例1相同的方法來製備，但是改變用於輪胎簾線的黏著劑組成物。

比較例1至5

(1) 水分散性聚氨酯樹脂的合成

【0107】 水分散性脂環聚氨酯由與實施例1相同的方法來製備，但是所使用的成分莫耳比改成如下表3所示者。

【0108】 在此，比較例1至4中分別使用的水分散性脂環聚氨酯樹脂的重量平均分子量如表3所示，並且，在比較例5中，使用亞甲基二苯基二異氰酸酯（MDI）芳香族二異氰酸酯取代4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。

(2) 用於輪胎簾線的黏著劑組成物的製備

【0109】 以如下表6所示的含量比（wt%）將成分混合，並在約20℃的溫度攪拌24小時，以製備各個組成物。

(3) 輪胎簾線的製備

【0110】 輪胎簾線由與實施例1相同的方法來製備，但是改變用於輪胎簾線的黏著劑組成物。

【0111】 [表1]

(單位：莫耳比)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
(A) 聚酯多元醇	1	0.5	2	1	1
(B) 二醇	0.2	0.2	0.2	1	2
(C) DMBA	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
(D) H ₁₂ MDI	2	2	2	2	2
(E) EDA	1	1	1	1	1
(F) TEA	7	7	7	7	7
Mw (g/mol)	308,000	286,000	346,000	316,000	322,000

【0112】 [表2]

(單位：莫耳比)	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
(A) 聚酯多元醇	1	1	1	1	1
(B) 二醇	6	8	0.2	0.2	0.2
(C) DMBA	0.8	0.8	3	0.8	0.8
(D) H ₁₂ MDI	2	2	2	2	2
(E) EDA	1	1	1	4	1
(F) TEA	7	7	7	7	5
Mw (g/mol)	337000	342000	299000	319000	299000

【0113】 [表3]

(單位：莫耳比)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(A) 聚酯多元醇	0.1	2.5	1	1	1
(B) 二醇	0.2	0.2	0	12	0.2
(C) DMBA	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
(D) H ₁₂ MDI	2	2	2	2	-
(D) MDI	-	-	-	-	2
(E) EDA	1	1	1	1	1
(F) TEA	7	7	7	7	7
Mw (g/mol)	231000	364000	217000	379000	315000

【0114】 [表4]

(單位：wt%)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
(A) 乳膠	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
(B) 水分散性聚氨酯	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(C) 胺化合物	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
(D) 擴鏈劑	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(E) 環氧化物	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
(F) 異氰酸酯	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
(G) 溶劑	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5
TSC	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5

【0115】 [表5]

(單位：wt%)	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
(A) 乳膠	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
(B) 水分散性聚氨酯	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(C) 胺化合物	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
(D) 擴鏈劑	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(E) 環氧化物	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
(F) 異氰酸酯	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
(G) 溶劑	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5
TSC	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5

【0116】 [表6]

(單位：wt%)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(A) 乳膠	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
(B) 水分散性聚氨酯	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(C) 胺化合物	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
(D) 擴鏈劑	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(E) 環氧化物	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
(F) 異氰酸酯	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
(G) 溶劑	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5
TSC	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5

【0117】 <表 4 至表 6 的說明>

- (A) 乳膠：來自Closlen的VP乳膠 0653；
- (C) 胺化合物：來自Lonza的Acrawax™ C 分散液；
- (D) 擴鏈劑：哌啶（Piperazine）；
- (E) 環氧化物：來自NAGASE的EX614B
（山梨醇-聚縮水甘油醚，環氧含量：167 g/eq，黏度（mPa·s）：21,200）；
- (F) 異氰酸酯：來自EMS的IL-6；
- (G) 溶劑：去礦質水；
- TSC：總固體含量。

[實驗例]

實驗例 1：實施例和比較例的組成物的黏度測量

【0118】 使用烏氏黏度計在室溫（約 25℃）測量上述製備的實驗例和比較例的各個組成物的黏度。

【0119】 將組成物在恆溫水槽（約 25℃）中靜置 30 分鐘，然後使用烏氏黏度計進行測量。具體來說，透過下列過程，在烏氏黏度計中加入一定量的去礦質水，測量去礦質水的黏度性質，並用相同的方法測量組成物的黏度性質，然後基於已測量的去礦質水的黏度性質來計算相對黏度。

【0120】 黏度的具體測量方法如下，並將測量結果示於表 7。

- (1) 將樣品（組成物或去礦質水）引入到烏氏黏度計的A管中。
- (2) 將恆溫水槽設定在 25℃ 之後固定，使C部分浸入水槽中，靜置 30 分鐘。

(3) 使用吸管吸液器將樣品定位到C部分的中間處。

(4) 樣品向下流動，測量從樣品液面通過B部分的上刻度直到樣品液面通過B部分的下刻度的時間。

(5) 將測量到的時間代入相對黏度計算公式，以計算相對黏度。

<相對黏度計算公式>：

$T1 / T0$

T1：從組成物通過B部分的上刻度直到組成物通過B部分的下刻度的時間；

T0：從去礦質水通過B部分的上刻度直到組成物通過B部分的下刻度的時間。

實驗例 2：黏著強度的評估

【0121】 對於在實施例和比較例中製備的各個輪胎簾線，為了評估每單位面積的黏著強度，根據ASTM D4393 測量輪胎簾線的黏著剝離強度。具體來說，將厚度是 0.6 mm的橡膠薄片、簾線層、和厚度是 0.6 mm的橡膠薄片依序堆疊，以製備試樣，然後在 60 kg/cm^2 的壓力於 170°C 進行硫化 15 分鐘，以製造樣品。

【0122】 然後，切割硫化樣品，以製備寬度是 1 吋 (inch) 的試樣。對於製備的試樣，使用萬能試驗機 (Instron)，在 25°C 以 125 mm/min 的速度測試剝離強度，從而測量輪胎簾線的黏著強度。在此，將剝離過程中產生的負載的平均值評估為黏著強度。進行黏著強度的評估，並顯示在下表 7。

實驗例 3：抗熱疲勞性 (thermal fatigue resistance) 的評估

【0123】 對於在實施例和比較例中製備的各個輪胎簾線，測量實施例和比較例的各個組成物的抗疲勞性。

【0124】 具體來說，將厚度是 0.6 mm的橡膠薄片、簾線層、厚度是 0.6 mm的橡膠薄片、簾線層、和厚度是 0.6 mm的橡膠薄片依序堆疊，以製備試樣，然後在 60 kg/cm^2 的壓力於 170°C 進行硫化 15 分鐘，以製造樣品。並且，切割硫化樣品，以製備寬度是 1 吋的試樣。製備的試樣的疲勞度能夠藉由對於輪胎簾線墊試樣的未撓曲部分和撓曲部分的橡膠化合物與輪胎簾線的黏著強度以及界面的觀察來評估。

【0125】 在疲勞度試驗機中，貼附寬度是 1 吋的試樣，然後在 100°C 預熱 30 分鐘。然後，建立在 180 rpm和 60 kg負載循環 100,000 次的試驗機條件，並使用 1 吋的撓曲輥 (Flexing Roller)。在完成疲勞度評估之後，將其從測試機取

出並在室溫靜置 12 小時，然後使用萬能試驗機（Instron）在 25°C、125 mm/min 進行剝離強度測試。

【0126】 根據下列式 1 測量抗熱疲勞性，並將結果示於下表 7 中。

[式 1]：

疲勞度(%) = (對於撓曲部分的黏著強度測量結果) * 100 / (對於未撓曲部分的黏著強度測量結果)

【0127】 [表 7]

	黏度(RV)	黏著強度(%)	抗熱疲勞性(%)
實施例 1	2.71	100	100
實施例 2	2.64	97	100
實施例 3	2.82	97	98
實施例 4	2.73	100	99
實施例 5	2.76	100	95
實施例 6	2.79	100	95
實施例 7	2.81	100	99
實施例 8	2.74	100	100
實施例 9	2.54	100	97
實施例 10	2.60	99	98
比較例 1	2.41	75	72
比較例 2	2.88	75	79
比較例 3	2.44	72	81
比較例 4	2.89	76	80
比較例 5	2.92	77	79

【0128】 如表 7 所示，經確認，實施例之用於輪胎簾線的黏著劑組成物的黏度落在 2.50 至 2.85 的範圍中，並且在應用時，能夠改善輪胎簾線對胎體層的黏著強度，並確保絕佳的耐熱黏著強度和抗熱疲勞性。

【0129】 相反地，經確認，在應用比較例的用於輪胎簾線的黏著劑組成物時，不能確保輪胎簾線對胎體層的充分黏著強度，且耐熱黏著強度和抗熱疲勞性相對低。

【符號說明】

【0130】

A:管

B:部分

C:部分

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於輪胎簾線的黏著劑組成物，包括：

環氧化物；

乳膠；

脂環聚氨酯樹脂，其重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000；

胺化合物；以及

水，

其中，該黏著劑組成物使用烏氏黏度計在室溫測量到的黏度落在2.50至2.85的範圍內。

【請求項2】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的該脂環聚氨酯樹脂包括多異氰酸酯（polyisocyanate）與多元醇的反應產物，該多異氰酸酯包含一個或更多個碳數是4至30的脂族基團。

【請求項3】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該脂環聚氨酯樹脂是由脂環聚氨酯離子聚合物形成的水分散性脂環聚氨酯樹脂。

【請求項4】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該脂環聚氨酯樹脂包括1至20 mol%之衍生自一種或更多種化合物的部分，該一種或更多種化合物選自由二羥甲基丁酸及二羥甲基丙酸所組成的群組。

【請求項5】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該黏著劑組成物包括0.5至10 wt%的重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的該脂環聚氨酯樹脂。

【請求項6】如請求項5所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該黏著劑組成物包括：

0.1至10 wt%的該環氧化物；

1至30 wt%的該乳膠；

0.5至10 wt%的重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的該脂環聚氨酯樹脂；

0.1至10 wt%的該胺化合物；以及

第 1 頁，共 2 頁(發明申請專利範圍)

50至95 wt%的該水。

【請求項7】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該胺化合物包括具有鏈結構的胺化合物。

【請求項8】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該用於輪胎簾線的黏著劑組成物進一步包括一種或更多種交聯劑，該一種或更多種交聯劑選自由異氰酸酯系化合物、氮丙啶系化合物、及金屬螯合化合物所組成的群組。

【請求項9】如請求項1所述之用於輪胎簾線的黏著劑組成物，其中，該用於輪胎簾線的黏著劑組成物包括50 wt%或更多的該水。

【請求項10】一種輪胎簾線，包括：

纖維基材；以及

黏著層，形成在該纖維基材上，並由如請求項1所述之黏著劑組成物所形成。

【請求項11】一種輪胎簾線，包括：

纖維基材；以及

黏著層，形成在該纖維基材上，並且，該黏著層包括：環氧化物；乳膠；脂環聚氨酯樹脂，其重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000；以及胺化合物。

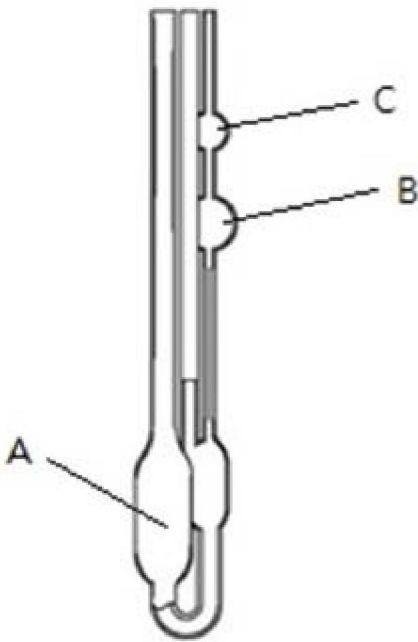
【請求項12】如請求項11所述之輪胎簾線，其中，重量平均分子量（Mw）是250,000至350,000的該脂環聚氨酯樹脂包括多異氰酸酯與多元醇的反應產物，該多異氰酸酯包括一個或更多個碳數是4至30的脂族基團。

【請求項13】如請求項11所述之輪胎簾線，其中，該脂環聚氨酯樹脂包括1至20 mol%之衍生自一種或更多種化合物的部分，該一種或更多種化合物選自由二羥甲基丁酸及二羥甲基丙酸所組成的群組。

【請求項14】如請求項11所述之輪胎簾線，其中，該纖維基材是包括聚酯纖維的原料簾線。

【請求項15】一種輪胎，包括如請求項11所述之輪胎簾線。

【發明圖式】



【圖 1】