

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6488309号  
(P6488309)

(45) 発行日 平成31年3月20日(2019.3.20)

(24) 登録日 平成31年3月1日(2019.3.1)

(51) Int.Cl.

F I

D O 7 B 1/16 (2006.01)

D O 7 B 1/16

B 6 O C 9/18 (2006.01)

B 6 O C 9/18

A

B 6 O C 9/00 (2006.01)

B 6 O C 9/00

F

B 6 O C 9/02 (2006.01)

B 6 O C 9/00

H

B 6 O C 15/04 (2006.01)

B 6 O C 9/02

請求項の数 15 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-541651 (P2016-541651)  
 (86) (22) 出願日 平成26年12月3日(2014.12.3)  
 (65) 公表番号 特表2017-500457 (P2017-500457A)  
 (43) 公表日 平成29年1月5日(2017.1.5)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/076446  
 (87) 国際公開番号 W02015/090973  
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日(2015.6.25)  
 審査請求日 平成29年12月4日(2017.12.4)  
 (31) 優先権主張番号 1363019  
 (32) 優先日 平成25年12月19日(2013.12.19)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 514326694  
 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ  
 スマン ミシュラン  
 フランス共和国 63000 クレルモン  
 フェラン プラス デ カルム ドゥシ  
 ヨー 23  
 (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 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用多成分複合補強物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも

-  $T_{g1}$ で示されるそのガラス転移温度が150 よりも高い、熱硬化性樹脂(102)に埋め込まれたガラスフィラメント(101)を含むガラス-樹脂複合材(「GRC」と略す)で作製された、1つまたは複数のモノフィラメント(10)、  
 - 前記モノフィラメントを、各モノフィラメントを個別にまたはいくつかのモノフィラメントをまとめて覆う、熱可塑性材料(12)の層であって、 $T_{g2}$ で示されるそのガラス転移温度が20 よりも高い層を含む、多成分複合補強材(R1、R2)。

【請求項 2】

 $T_{g1}$ が160 よりも高い、請求項1に記載の多成分複合補強材。

【請求項 3】

 $T_{g2}$ が50 よりも高い、請求項1または2に記載の多成分複合補強材。

【請求項 4】

20 で測定された破断点伸び( $A_r$ )が3.0%以上であり、20 で測定された初期引張り係数( $E_{R20}$ )が、9 GPaよりも大きい、請求項1から3までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

【請求項 5】

20 で測定された、前記または各GRCモノフィラメントの初期引張り係数( $E_{M20}$ )

10

20

が、 $30\text{ GPa}$ よりも大きく、DMTA法により $150$ で測定された、前記または各GRCモノフィラメントの複素弾性係数( $E'_{150}$ )の実数部が、 $25\text{ GPa}$ よりも大きい、請求項1から4までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

【請求項6】

その $E'_{(Tg1-25)} / E'_{20}$ 比が $0.85$ よりも大きく、 $E'_{20}$ および $E'_{(Tg1-25)}$ は、それぞれ $20$ でおよび $(Tg1-25)$ に等しいを単位として表される温度でDMTAにより測定された前記または各GRCモノフィラメントの複素弾性係数の実数部である、請求項1から5までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

【請求項7】

前記または各GRCモノフィラメントの曲げの最中の圧縮弾性変形が、 $3.0\%$ よりも大きく、前記または各GRCモノフィラメントの曲げの最中の圧縮破断応力が、 $1000\text{ MPa}$ よりも大きい、請求項1から6までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

10

【請求項8】

前記熱硬化性樹脂がビニルエステル樹脂である、請求項1から7までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

【請求項9】

$20$ で測定された前記熱硬化性樹脂の初期引張り係数が、 $3.0\text{ GPa}$ よりも大きい、請求項1から8までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

【請求項10】

前記熱可塑性材料が、ポリマーまたはポリマー組成物であり、前記ポリマーがポリエステルである、請求項1から9までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

20

【請求項11】

$20$ で測定された前記熱可塑性材料の初期引張り係数が、 $500$ から $2500\text{ MPa}$ の間である、請求項1から10までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

【請求項12】

$20$ で測定された前記熱可塑性材料の弾性伸びが、 $5\%$ よりも大きい、請求項1から11までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

【請求項13】

$20$ で測定された前記熱可塑性材料の破断点伸びが、 $10\%$ よりも大きい、請求項1から12までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

30

【請求項14】

前記または各GRCモノフィラメントの直径( $D_M$ )が、 $0.2$ から $2.0\text{ mm}$ の間であり、前記または各モノフィラメントを覆う熱可塑性材料の前記層の最小厚さ( $E_m$ )が、 $0.05$ から $0.5\text{ mm}$ の間である、請求項1から13までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材。

【請求項15】

請求項1から14までのいずれか1項に記載の多成分複合補強材を含む、車両タイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

1. 発明の分野

本発明の分野は、空気圧式または半空気圧式の車両用タイヤなど、ゴムで作製された半完成製品または完成物品を補強するのに特に使用され得る、複合補強材および多層積層体の分野である。

より詳細には、熱硬化性樹脂に埋め込まれかつ特にこれらのタイヤの補強要素として使用することができる、連続一方向マルチフィラメントガラス繊維を含む、高い機械的および熱的性質を持つ「GRC」型（ガラス樹脂複合材（glass-resin composite）の略称）のモノフィラメントをベースにした複合補強材に関する。

【背景技術】

【0002】

50

## 2. 従来技術

タイヤ設計者は、特にこれらのタイプの質量を低減させること、および腐蝕のあらゆる問題を改善することを目的として、従来の金属ワイヤまたはコードの代わりに有利にかつ効果的に用いることができる低密度テキスタイルまたは複合型「補強材」（細長い補強要素）を長い間求めてきた。

したがって特許出願 E P 1 1 6 7 0 8 0（または U S 7 0 3 2 6 3 7）は、ビニルエステル型の架橋樹脂に含浸させた連続一方向ガラス繊維を含む、高い機械的性質を有する G R C モノフィラメントについて既に記述してきた。延伸中のその破断応力よりも大きい圧縮中の高い破断応力と同様に、この G P C モノフィラメントは、3 . 0 ~ 3 . 5 % 程度の破断点伸びと、少なくとも 3 0 G P a の初期引張り係数とを有し；その熱可塑性樹脂は、1 3 0 よりも高い T g（ガラス転移温度）と少なくとも 3 G P a の初期引張り係数とを有する。

上記性質により、この出願 E P 1 1 6 7 0 8 0 は、鋼製コードの代わりに、空気圧式タイヤベルト用の新規な補強要素として、特に平行断面でトレッドの下に位置決めされたような G R C モノフィラメントを用いることが、可能であることが有利であり、それによって、タイヤの構造を著しく軽くすることが可能であることを示した。

それにも関わらず、経験によれば、上記特許出願に記載された G R C モノフィラメントを、特にそれらを車両用タイヤで使用するのにさらに改善できることが示された。

特に、予期せぬことであるが、従来技術のこれらの G R C モノフィラメントは、ある特定の空気圧式タイヤ用のベルト補強材として使用した場合、これらのタイヤのまさしく製造中に、より詳細には公知のように高圧および非常に高い温度で、典型的には 1 6 0 よりも高い温度で実施される、金型内でこれらのタイヤを硬化する成形ステップおよび/または最終ステップ中に、それらの構造の目に見える潰れによって、圧縮に際して何か所かに破断部分が生ずることがわかった。

### 【発明の概要】

### 【発明が解決しようとする課題】

### 【0 0 0 3】

## 3. 発明の簡単な説明

調査研究を継続することにより、本出願人らの会社はついに、G R C モノフィラメントをベースとした新規な複合補強材であって、その圧縮中、曲げの最中、または横剪断下での性質が、特に高温で、従来技術の G R C モノフィラメントの場合よりも著しく改善された複合補強材を発見した。

### 【課題を解決するための手段】

### 【0 0 0 4】

したがって、第 1 の対象によれば、本発明は、少なくとも：

- T g<sub>1</sub>で示されるそのガラス転移温度が 1 5 0 よりも高い、熱硬化性樹脂（1 0 2）に埋め込まれたガラスフィラメント（1 0 1）を含むガラス - 樹脂複合材（「G R C」と略す）で作製された、1 つまたは複数のモノフィラメント（1 0）；
- 前記モノフィラメントを、各モノフィラメントを個別にまたはいくつかのモノフィラメントをまとめて覆う、熱可塑性材料（1 2）の層であって、T g<sub>2</sub>で示されるそのガラス転移温度が 2 0 よりも高い層を含む、多成分複合補強材（R 1、R 2）に関する（添付される図 1 および 2 を参照）。

### 【0 0 0 5】

さらに、熱可塑性、したがって熱溶融性である、各 G R C モノフィラメントを覆う材料の性質により、「熱結合またはアセンブリ」を用いて、様々な形状および断面を有する広く様々な多成分複合補強材（いくつかのフィラメントを含有する）を製造することが可能になることが非常に有利であり、これは、カバー材料を少なくとも部分的に融解させ、次いで熱可塑性材料で覆われたフィラメントの全てを、それらが適切な手法で配置構成された状態で一緒に配置された後に冷却する。

本発明は、ゴム、特にジエンゴム組成物の 2 層の間に接触させて位置決めされた、本発

10

20

30

40

50

明による少なくとも１種の多成分複合補強材を含む、任意の多層積層体にも関する。

本発明は、空気圧式または非空気圧式タイヤなど、ゴムで作製された半完成製品または完成物品用の補強要素としての、本発明による多成分複合補強材または多層積層体の使用にも関する。

#### 【０００６】

本発明は、共に未加工状態（即ち、硬化または加硫前）および硬化状態（硬化後）にある、ゴムで作製されたこれらの半完成製品および物品とタイヤそのものにも関する。本発明のタイヤは特に、乗用車、４×４、または「ＳＵＶ（スポーツユーティリティビークル：Sport Utility Vehicle）」型の自動車を目的としたものであってもよいが、バン、「大型」車両 - 即ち、地下鉄電車、バス、大型道路運送車両（ローリー、牽引車両、トレーラー）、オフロード用車両 - 農業用または土木工学用機械、航空機、およびその他の輸送または運搬用車両から選択された、産業用車両を目的としたものであってもよい。

#### 【０００７】

本発明の多成分複合補強材および多層積層体は、前述の文献ＥＰ １ １６７ ０８０またはＵＳ ７ ０３２ ６３７に特に記載されるように、ほとんど特別に、空気圧式タイヤのクラウン補強物（またはベルト）またはカーカス補強物中の補強要素として使用することができる。それらは、そのようなタイヤのビードゾーンに存在させることもできる。

#### 【０００８】

本発明の多成分複合補強材は、その低密度と、圧縮、曲げの最中、および横剪断下での改善される性質とに起因して、有利には、非空気圧式タイヤまたはフレキシブルホイールの補強要素として、即ち構造的に支持されているものとして（内部圧力なしで）、使用することもできる。そのようなタイヤは、当業者に周知であり（例えば、ＥＰ １ ２４２ ２５４、またはＵＳ ６ ７６９ ４６５、ＥＰ １ ３５９ ０２８、またはＵＳ ６ ９９４ １３５、ＥＰ １ ２４２ ２５４、またはＵＳ ６ ７６９ ４６５、ＵＳ ７ ２０１ １９４、ＷＯ ００／３７２６９、またはＵＳ ６ ６４０ ８５９、ＷＯ ２００７／０８５４１４、ＷＯ ２００８／０８０５３５、ＷＯ ２００９／０３３６２０、ＷＯ ２００９／１３５５６１、ＷＯ ２０１２／０３２０００参照）；それらを、フレキシブルタイヤとホイールのハブとの間にリンクを生成することを目的とした任意の剛性機械要素と組み合わせた場合、空気圧式タイヤで構成されたアセンブリに代えて、現代の路上走行車両の大多数で公知のホイールリムおよびディスクを用いる。

本発明およびその利点は、下記の詳細な記述および例示的な実施形態と、これらの実施例に関係し概略的に図示されている（縮尺は合っていない）図１～９にも照らして容易に理解されよう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【０００９】

【図１】本発明による多成分複合補強材で使用することができる、ＧＲＣモノフィラメント（１０）の断面図である。

【図２ａ - ２ｂ】本発明による多成分複合補強材の２つの例（Ｒ - １およびＲ - ２）の断面図である。

【図３】本発明による多成分複合補強材の別の例（Ｒ - ３）の断面図である。

【図４】本発明による多成分複合補強材の別の例（Ｒ - ４）の断面図である。

【図５】本発明による多成分複合補強材の別の例（Ｒ - ５）の断面図である。

【図６】本発明による多成分複合補強材の別の例（Ｒ - ６）の断面図である。

【図７】ジエンゴムマトリックス中に埋め込まれた本発明による多成分複合補強材（Ｒ - ７）そのものを含む、本発明による多層積層体の例（２０）の断面図である。

【図８】本発明による多成分複合補強材のベース構成要素として使用することができる、ＧＲＣモノフィラメント（１０）を製造するのに使用することができるデバイスを示す図である。

10

20

30

40

50

【図9】本発明による多成分複合補強材および多層積層体を組み込んだ、本発明による空気圧式タイヤの例の半径断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

#### 4. 発明の詳細な説明

本出願では、他に特に指示しない限り、示される全てのパーセンテージ(%)は質量によるパーセンテージである。

「aからbの間(between a and b)」という表現により示される値の任意の範囲は、aを超えてb未満に及ぶ値の領域を表し(即ち、aおよびbを除外する限度)、それに対して「a~(から)b(まで)(from a to b)」という表現によって示される値の任意の範囲は、aからbにまで至る値の領域を意味する(即ち、厳密な限度aおよびbを含む)。

したがって本発明は、多成分複合材タイプの補強材に関し、言い換えれば、少なくとも：

- $T_{g1}$ で示されるそのガラス転移温度が150よりも高い、熱硬化性樹脂に埋め込まれたガラスフィラメントを含むGRCで作製された、1つまたは複数のモノフィラメント；

- 前記モノフィラメントを、各モノフィラメントを個別にまたはいくつかのモノフィラメントをまとめて覆う、熱可塑性材料の層であって、 $T_{g2}$ で示されるそのガラス転移温度が20よりも高い層

を含む、必須の特徴を有する車両用タイヤなどのゴム物品を補強するために特に使用することができる、複合材の複合材に関する。

【0011】

言い換えれば、本発明の多成分複合補強材は、単一またはいくつかのGRCモノフィラメントまたはスレッドを含み、各GRCスレッドまたはモノフィラメントは、熱可塑性材料の少なくとも1つの層によって覆われる(個々にまたはまとめて)。

熱可塑性材料のこのシースまたは層の存在によって、従来技術からのGRCモノフィラメントの場合に比べ、特に高温(典型的には150超)において著しく改善された、圧縮、曲げの最中、または横剪断下(モノフィラメントの軸に直交する)での耐久性というGRCモノフィラメントの性質が得られることが観察された。

【0012】

本発明の多成分複合補強材の構造を、以下の詳細に記述する。

本発明の多成分複合補強材の直径 $D_R$ は、好ましくは0.3から3.0mmの間であり、より好ましくは0.4から2.5mmの間であり、特に0.5から2.2mmの間である。

この定義は、本質的に円筒形状(円形断面を有する)の多成分複合補強材とその他の形状の多成分複合補強材、例えば長円形補強材(多かれ少なかれ平らな形状を有する)または長方形(正方形を含む)断面を有する補強材とを等しく包含する。非円形断面の場合、 $D_R$ は、慣例的に、多成分複合補強材の厚さである。

20で測定される、多成分複合補強材の $A_r$ で示される破断点伸びは、好ましくは3.0%以上であり、より好ましくは3.5%以上である。20で測定されるその初期引張り係数 $E_{R20}$ は、好ましくは9GPa超であり、より好ましくは12GPa超である。

【0013】

本発明のこの多成分複合補強材において、20で測定された前記または各GRCモノフィラメントの初期引張り係数( $E_{M20}$ )は、好ましくは30GPa超であり、より好ましくは33GPa超である。

上記引張り機械特性( $A_r$ 、 $E_{R20}$ 、および $E_{M20}$ )は、製造時の状態の多成分複合補強材またはGRCモノフィラメントに関し、即ちサイズ決めされておらず、もしくはサイズ決めされており(即ち、使用の準備ができている)、または補強されたゴムで作製された半完成製品もしくは物品から抽出された状態のものに関し、標準ASTM D 638に

10

20

30

40

50

より「Instron」4466型引張り試験機（引張り試験機と共に供給されたBLUEHILL-2ソフトウェア）を使用して、公知の手法で測定される。測定前に、これらの多成分複合補強材またはこれらのGRCモノフィラメントを、従来の状態調節に供する（欧州規格DIN EN 20139により、標準大気中で少なくとも24時間貯蔵（温度 $20 \pm 2$ ；相対湿度 $50 \pm 5\%$ ））。試験をしたサンプルを、 $0.5 \text{ cN/tex}$ の標準プレテンションの下、公称速度 $100 \text{ m/分}$ で、 $400 \text{ mm}$ の初期長さにわたって引張り応力に供する。得られた全ての結果は、10個の測定値の平均値である。

#### 【0014】

本発明の多成分複合補強材を構成する個々のGRCモノフィラメントは、任意の公知の形をとってもよい。例えば、直径が大きい（好ましくは、 $100 \mu\text{m}$ 超）、即ち本質的に円形断面の円筒状モノフィラメント、そうでない場合には本質的に長方形（正方形を含む）の断面の個別のストリップのモノフィラメントであってもよく；熱可塑性材料の層は、前記モノフィラメントまたは各モノフィラメントを個々に覆うことが理解される。

10

典型的には、ガラスフィラメントは、単一のマルチフィラメント繊維またはいくつかのマルチフィラメント繊維（いくつかある場合は、好ましくは本質的に一方向である）の形で存在し、そのそれぞれは、数十、数百、またはさらに数千の単体のガラスフィラメントを含むことができるものである。これらの非常に微細な単体フィラメントは一般に、好ましくは、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の、より好ましくは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の平均直径を有する。

#### 【0015】

本明細書において「樹脂」という用語は、非修飾形態の樹脂、およびこの樹脂をベースとして少なくとも1種の添加剤（即ち、1種または複数の添加剤）を含む任意の組成物を意味するものとする。「熱硬化性樹脂」または「架橋樹脂」という用語は、当然ながら、樹脂が硬化（光硬化および/または熱硬化）されたこと、言い換えれば、「熱硬化性」ポリマー特異的な状態にある（「熱可塑性」ポリマーとは対照的に）三次元結合の網状構造の形をとることを意味するものとする。

20

樹脂の、 $T_{g1}$ で示されるガラス転移温度は、好ましくは $160$ よりも高く、より好ましくは $170$ よりも高く、特に $180$ よりも高い。

#### 【0016】

特に好ましい一実施形態によれば、DMTA法により $150$ で測定された、各GRCモノフィラメントの複素弾性係数（ $E'_{150}$ ）の実数部は、 $25 \text{ GPa}$ よりも大きく、好ましくは $30 \text{ GPa}$ よりも大きい。

30

特に好ましい別の実施形態によれば、本発明の多成分複合補強材の熱的性質と機械的性質との最適な折衷案の場合、 $E'_{(T_{g1}-25)} / E'_{20}$ 比は $0.85$ よりも大きく、好ましくは $0.90$ よりも大きく、 $E'_{20}$ および $E'_{(T_{g1}-25)}$ は、それぞれ $20$ でおよび（ $T_{g1}-25$ ）と等しいを単位として表される温度でDMTAにより測定された、各モノフィラメントの複素弾性係数の実数部である。

$E'$ の測定は、DMTA（「動的機械熱分析：Dynamic Mechanical Thermal Analysis」）により、公知の手法で実施され、曲げ、引張り、または捻じり試験を制御する「Dynatest 6.83/2010」ソフトウェアを使用したACOEM（フランス）製「DMA+ 450」粘度分析器を用いる。

40

このデバイスによれば、3点曲げ試験は、公知の手法において、円形断面のモノフィラメントに関する初期幾何形状データの入力が可能にならないので、長方形（または正方形）断面の幾何形状のみを入力してもよい。したがって、直径 $D_M$ のGRCモノフィラメントに関する弾性係数 $E'$ の精密な測定値を得るために、慣例では、試験がなされた試験片と同じ剛性 $R$ で作用できるように、同じ表面慣性モーメントを有する辺の長さ「 $a$ 」の正方形断面をソフトウェアに導入する。

#### 【0017】

下記の周知の関係を、適用しなければならない（ $E$ は材料の弾性係数であり、 $I_0$ は問題となっている目的の表面慣性モーメントであり、 $*$ は乗算記号である）：

$$R = E_{\text{複合材}} * I_{\text{円形断面}} = E_{\text{複合材}} * I_{\text{正方形断面}}$$

50

式中：  $I_{\text{円形断面}} = \pi D_M^4 / 64$  であり、  $I_{\text{正方形断面}} = a^4 / 12$  である。

直径  $D_M$  の GRC モノフィラメントの（円形）断面の場合と同じ表面慣性を持つ均等な正方形の辺の長さ「 $a$ 」の値は、方程式：

$$a = D_M \left( \pi / 6 \right)^{0.25}$$

により、そこから容易に推論される。

#### 【0018】

試験をしたサンプルの断面が円形（または長方形）ではない場合、その特定の形状とは無関係に、試験をしたサンプルの断面に関して表面慣性モーメント  $I_s$  の従来の決定と同じ計算方法が適用されることになる。

ほぼ円形の断面であり直径が  $D_M$  である、試験がなされる試験片は、35 mm の長さを有する。2つの支持体上に、互いに24 mmの間隔を空けて水平に配置構成される。繰り返される曲げ応力は、10 Hz の周波数で0.1 mmに等しい大きさの垂直変位の形をとって（したがって、非対称変形であり、試験片の内側には延伸中ではなく圧縮中にのみ応力がかかる）、2つの支持体の中間で試験片の中心に対して直角に加えられる。

#### 【0019】

次いで下記のプログラムを適用する：この動的応力の下、試験片を25 から260 に、2 / 分の勾配で徐々に加熱する。試験の終わりに、弾性係数  $E'$ 、粘性係数  $E''$ 、および損失角（ $\delta$ ）の測定値を、温度の関数として得る（ $E'$  は複素弾性係数の実数部であり、 $E''$  は複素弾性係数の虚数部である）。ガラス転移温度はDMTAにより測定されてもよいことがここでは単に想起され；これは  $\tan \delta$  の最大値（ピーク）に対応する。

#### 【0020】

好ましい実施形態によれば、各GRCモノフィラメントの曲げの最中の圧縮弾性変形は、3.0%よりも大きく、より好ましくは3.5%よりも大きい。別の好ましい実施形態によれば、曲げの最中の圧縮破断応力は、1000 MPaよりも大きく、より好ましくは1200 MPaよりも大きい。

上記圧縮曲げ特性は、ループ試験（D. Sinclair, J. App. Phys. 21, 380, 1950）と呼ばれる方法によって、前述の出願EP 1 167 080に記載されるようにGRCモノフィラメントで測定される。本発明の場合、ループは生成されかつ徐々にその破断点に至る。断面の大きなサイズに起因して容易に観察可能な破断の性質は、それが破断するまで曲げている最中に応力が加えられる本発明のGRCモノフィラメントにおいて、単に観察によって特定することができるような材料が延伸している側での破断を実現するのを即座に可能にする。この場合、ループの寸法が大きいとすれば、ループに内接する円の半径を読み取ることがいつでも可能になる。破断点直前の内接する円の半径は、 $R_c$  により示される臨界曲率半径に該当する。

次いで下記の式は、計算によって、 $E_c$  で示される臨界弾性変形を決定するのを可能にする（式中、 $r$  はモノフィラメントの半径に該当し、即ち  $D_M / 2$  である）：

$$E_c = r / (R_c + r)$$

$\epsilon_c$  で示される曲げの最中の圧縮破断応力は、下記の式（式中、 $E$  は初期引張り係数である）を使用する計算によって得られる：

$$\epsilon_c = E_c \cdot E$$

#### 【0021】

GRCモノフィラメントの場合、ループは延伸部分で破断するので、そこから、曲げの最中の圧縮破断応力が引張り破断応力よりも大きいと結論付けられる。

3点法（ASTM D 790）と呼ばれる方法による長方形のバーの撓み破断を実施してもよい。この方法も、破断の性質が実際に延伸におけるものであることを視覚的に検証するのを可能にする。

好ましい実施形態によれば、純粋な圧縮における破断応力は、700 MPaよりも大きく、より好ましくは900 MPaよりも大きく、特に1100 MPaよりも大きい。圧縮下でのGRCモノフィラメントの座屈を回避するために、この大きさを、刊行物「Critic

10

20

30

40

50

al compressive stress for continuous fiber unidirectional composites」、Thompson et al., Journal of Composite Materials, 46(26), 3231-3245に記載される方法により測定する。

【0022】

好ましくは、各GRCモノフィラメントにおいて、ガラスフィラメントの整合の程度は、フィラメントの85%超(本数%)が、モノフィラメントの軸に対して2.0度未満、より好ましくは1.5度未満傾斜しているようなものであり、この傾斜(または不整合)は、Thompson et al.による上記刊行物に記載されるように測定されるものである。

好ましくは、前記または各GRCモノフィラメント中のガラス繊維の質量含量は、60から80%の間、好ましくは65から75%の間である。

10

【0023】

この質量含量は、初期ガラス繊維のカウント数とGRCモノフィラメントのカウント数との比から計算される。カウント数(または線形密度)は、それぞれが50mの長さに対応する少なくとも3つのサンプルに関して、この長さを計量することによって決定され; そのカウント数は、tex(生成物1000mの、グラムを単位とした質量 - 心覚えとして、0.111texは1デニールに等しい)で与えられる。

好ましくは、前記または各GRCモノフィラメントの密度は、1.8から2.1の間である。「PG503 Delta Range」型のMettler Toledo製の専用天秤を用いて測定され(23で); 数cmのサンプルを空气中で連続的に計量し、エタノールに浸漬し、次いで装置のソフトウェアが、3回の測定に関する平均密度を決定する。

20

前記または各モノフィラメントの直径 $D_M$ は、好ましくは0.2から2.0mmの間であり、より好ましくは0.3から1.5mmの間であり、特に0.4から1.2mmの間である。

【0024】

この定義は、本質的に円筒形状(円形断面を有する)のモノフィラメント、およびその他の形状のモノフィラメント、例えば長円形のモノフィラメント(多かれ少なかれ楕円形の、平らな形状を有する)、または長方形の断面のモノフィラメントを等しく包含する。非円形、例えば楕円形または長方形の断面の場合、他の内容が特に示されていない限り、慣例的に $D_M$ は、クリアランス径として公知の直径であり、即ち、モノフィラメントを取り囲む回転の仮想的な円筒の直径であり、言い換えれば、その断面に外接する円の直径である。

30

使用される初期樹脂は、定義によれば、任意の方法によって、特にUV(またはUV-可視)放射線によって、好ましくは少なくとも300nmから450nmに及ぶスペクトルで放出された放射線によって硬化された、架橋することが可能な架橋性(即ち、硬化性)樹脂である。

架橋性樹脂として、好ましくはポリエステルまたはビニルエステル樹脂、好ましくはビニルエステル樹脂製が使用される。「ポリエステル」樹脂という用語は、公知の方法で、不飽和ポリエステル型の樹脂を意味するものとする。ビニルエステル樹脂に関し、それらは複合材料の分野で周知である。

40

【0025】

この定義に限定するものではないが、ビニルエステル樹脂は、好ましくはエポキシビニルエステル型のものである。より好ましくは、少なくとも部分的にノボラック(フェノラストとしても公知)および/またはビスフェノール(即ち、このタイプの構造にグラフト化される)をベースにした、特にエポキシド型のビニルエステル樹脂製、または好ましくは、ノボラック、ビスフェノール、もしくはノボラックおよびビスフェノールをベースにしたビニルエステルが使用される。

【0026】

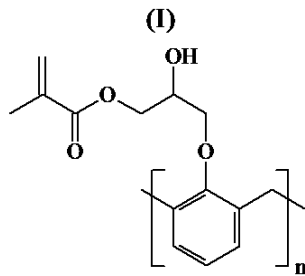
ノボラック(下記の式I中、括弧内の部分)をベースにしたエポキシビニルエステル樹脂は、例えば、公知の方法で、下記の式(I)に該当する:

50



【 0 0 2 7 】

【 化 1 】



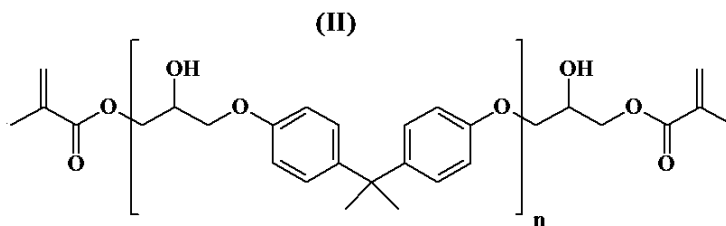
10

【 0 0 2 8 】

ビスフェノール A（下記の式（II）中、括弧内の部分）をベースにしたエポキシビニルエステル樹脂は、例えば、この式に該当する（「A」は、生成物がアセトンを使用して製造されたことを示唆するものとして働く）：

【 0 0 2 9 】

【 化 2 】



20

【 0 0 3 0 】

ノボラックおよびビスフェノール型のエポキシビニルエステル樹脂は、優れた結果を実証した。そのような樹脂の例として、上述の出願 E P - A - 1 0 7 4 3 6 9 および E P - A - 1 1 7 4 2 5 0 に記載される D S M 製のビニルエステル樹脂製「A t l a c 5 9 0」および「E - N o v a F W 2 0 4 5」（約 4 0 % のスチレンで希釈したもの）を特に挙げてもよい。エポキシビニルエステル樹脂は、例えば A O C（U S A - 「V i p e l」樹脂）など、その他の製造業者から入手可能である。

30

好ましくは、本発明の多成分複合補強材において、20 で測定された熱硬化性樹脂の初期引張り係数は、3 . 0 G P a よりも大きく、より好ましくは 3 . 5 G P a よりも大きい。

本発明の多成分複合補強材を構成する個々の G R C モノフィラメントは周知であり、それらは、少なくとも下記のステップ：

- ガラス繊維（フィラメント）の直線的配置構成を生成し、この配置構成を供給方向に搬送するステップ；
- 真空チャンバ内で、真空の作用により繊維の配置構成を脱気するステップ；
- 真空チャンバの出口で、脱気後に、真空下で含浸チャンバ内を通過させて、ガラスフィラメントおよび樹脂を含有するプリプレグを得るために、液体状態の熱硬化樹脂または樹脂組成物を繊維の前記配置構成に含浸させるようにするステップ；
- 前記プリプレグを、所定の面積および形状の断面を有するサイジングダイに通して、モノフィラメントの形状（例えば、丸い断面を有するモノフィラメントまたは長方形の断面を有するストリップ）を与えるステップ；
- ダイの下流で、U V 照射チャンバ内で、U V 線的作用の下で樹脂を重合させるステップ；
- 次いでこのように得られたモノフィラメントを、中間貯蔵のために巻き取るステップを含む公知のプロセスにより、好ましい手法で調製されてもよい。

40

【 0 0 3 1 】

50

上記ステップの全て（配置構成し、脱気し、含浸し、サイズ決めし、重合し、最終的に巻き取るステップ）は、使用される材料（マルチフィラメント繊維および樹脂組成物）と同様に、当業者に周知のステップであり；それらは例えば、出願 E P - A - 1 0 7 4 3 6 9 および E P - A - 1 1 7 4 2 5 0 に記載されている。

特に、後半の含浸の有効性を増大させるために、とりわけ完成した複合材モノフィラメント内に気泡が存在しないことを保証するために、繊維の任意の含浸前に、真空の作用によって繊維の配置構成を脱気するステップが好ましくは実施されることが、特に想起されることになる。

#### 【0032】

真空チャンバ内を通過させた後、ガラスフィラメントは、含浸樹脂で完全に満たされた、したがって空気がない含浸チャンバに進入し；このようにして、この含浸ステップを「真空下での含浸」と記述することができるようになった。

含浸樹脂（樹脂組成物）は、好ましくは、300 nm 超、好ましくは300 から450 nmの間のUV線に対して感受性（反応性）のある光開始剤を含む。この光開始剤は、好ましくは0.5%～3%、より好ましくは1%～2.5%の量で使用される。樹脂は、架橋剤を、例えば5%から15%（含浸組成物に対する質量%）の間の量で含んでいてもよい。

#### 【0033】

好ましくは、この光開始剤は、ホスフィン化合物の系列からのものであり、より好ましくは、例えばビス（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（BASF製「Irgacure 819」）などのビス（アシル）ホスフィンオキシド、またはモノ（アシル）ホスフィンオキシド（例えば、Lamberti製「Esacure TPO」）であって、その他の光開始剤、例えば - ヒドロキシケトン型の光開始剤、例えばジメチルヒドロキシアセトフェノン（例えば、Lamberti製「Esacure KL200」）もしくは1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（例えば、Lamberti製「Esacure KS300」）、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン（例えば、Lamberti製「Esacure TZT」）などのベンゾフェノンおよび/または例えばイソプロピルチオキサントン（例えば、Lamberti製「Esacure ITX」）などのチオキサントン誘導体との混合物中で使用することができるホスフィン化合物などである。

#### 【0034】

「サイジング」ダイは、決定された寸法の断面、一般にかつ好ましくは円形または長方形の断面を有することによって、ガラス繊維に対する樹脂の割合を調節するのを可能にすると同時に、モノフィラメントに必要な形状および太さをプリプレグに課すのを可能にする。

次いで重合またはUV照射チャンバは、UV線の作用の下で、樹脂を重合し架橋する機能を有する。このチャンバは、例えば200～600 nmの波長を持つUVランプからそれぞれ構成された1つまたは好ましくはいくつかのUV照射器を含む。

#### 【0035】

次いで、ここで樹脂が固体状態にある、UV照射チャンバを通してこのように形成された最終GRCモノフィラメントを、例えば巻き取りリールで回収し、そのリール表面に、非常に大きい長さにならって巻き取ってもよい。

サイジングダイと最終受容支持体の間では、中間レベルで、好ましくは0.2から2.0 cN / texの間、より好ましくは0.3から1.5 cN / texの間で、ガラス繊維が供される張力を保つことが好ましく；これを制御するために、例えばこれらの張力を、当業者に周知の適切な張力計を用いて照射チャンバの出口で直接測定することが可能になる。

#### 【0036】

最後に、図1に示される、完成した製造済み複合材ブロックが、その断面に対して非常に大きい長さを有する直径 $D_M$ の連続GRCモノフィラメント（10）の形で得られ、そ

10

20

30

40

50

の単体ガラス繊維（１０１）は、硬化された樹脂（１０２）の体積全体にわたって均質に分布されている。

有利には、熱可塑性材料（１２）のシースを堆積する前に、上述の熱硬化性樹脂（１０２）と熱可塑性シース（１２）との間で、後で行われる接着を改善するために、ＧＲＣモノフィラメント（１０）を接着処理に供してもよい。適切な化学処理は、例えば、エポキシ樹脂および／またはイソシアネート化合物をベースにした水性浴内に事前に通し、その後、水をなくし接着層を重合させることを目的として少なくとも１回の熱処理を行うことからなるものとして行うことができる。そのような接着処理は、当業者に周知である。

#### 【００３７】

ＧＲＣモノフィラメント（１０）が完成したら、後者をシースで覆い、公知の手法で、例えばモノフィラメントを、または適切なくつかのモノフィラメントが平行に位置決めされている場合にも、熔融状態で熱可塑性材料を送出する適切な押出しヘッド内に通すことによって、熱可塑性材料（１２）の層で覆う。

熱可塑性材料でシース形成または覆うステップは、当業者に公知の手法で実施する。例えばその手法は、単に、それまたは各ＧＲＣモノフィラメントを適切な直径の１つまたは複数のダイに通し、適切な温度に加熱された押出しヘッドに通し、またはそうでない場合には適切な有機溶媒（または溶媒の混合物）中に事前に溶解させた熱可塑性材料が入っているコーティング浴に通すことからなる。

次いで各押出しヘッドから出たら、このようにシース形成されたフィラメントを、例えば空気もしくは別の低温気体で、または水浴に通すことによって、熱可塑性材料の層が凝固するように十分に冷却し、その後、乾燥段階に供する。

#### 【００３８】

例として、全直径が約１．４ｍｍの多成分複合補強材を得るために、約１ｍｍの直径を有するＧＲＣモノフィラメントを、最小厚さ $E_m$ が約０．２ｍｍに等しいＰＥＴ層で覆うステップを、２つのダイを含む押出し／シース形成ラインで実施するが、第１のダイ（対向ダイまたは上流ダイ）は約１．０５ｍｍに等しい直径を有し、第２のダイ（または下流ダイ）は約１．４５ｍｍに等しい直径を有し、両方のダイは約２９０になる押出しヘッドに位置決めされている。したがって、押出し器内で２８０の温度で融解するポリエステルは、シース形成ヘッドを介してＧＲＣモノフィラメントを覆い、このときの、典型的には数十 $\text{cm}^3/\text{分}$ である押出しポンプ流量に関してスレッド走行速度は典型的には数十 $\text{m}/\text{分}$ に等しい。この第１のシース形成操作から出たら、その非晶質状態にあるポリエステルを凝固し硬化するために、スレッドを、冷水で満たされた冷却タンクに浸漬し、次いで例えばインラインで空気ノズルによって、または巻取りリールに通して炉内に入れることによって、乾燥してもよい。

前記または各ＧＲＣモノフィラメント（１０）を覆う層またはシースは、そのガラス転移温度（ $T_{g2}$ ）が２０よりも高い、好ましくは５０よりも高い、より好ましくは７０よりも高い熱可塑性材料（１２）からなる。さらに、この熱可塑性材料（１２）の融解温度（ $T_m$ で示される）は、好ましくは１５０よりも高く、より好ましくは２００よりも高い。

#### 【００３９】

好ましくは、前記または各モノフィラメントを覆う熱可塑性材料の層の最小厚さ（ $E_m$ で示される）は、０．０５から０．５ｍｍの間、より好ましくは０．１から０．４ｍｍの間、特に０．１から０．３ｍｍの間である。

好ましくは、この熱可塑性材料（１２）の初期引張り係数は、５００から２５００ＭＰａの間、好ましくは５００から１５００ＭＰａの間であり；その弾性伸びは、好ましくは５％超であり、より好ましくは８％超であり、特に１０％超であり；その破断点伸びは、好ましくは１０％超であり、より好ましくは１５％超であり、特に２０％超である。

典型的には、熱可塑性材料は、ポリマーまたはポリマー組成物（少なくとも１種のポリマーおよび少なくとも１種の添加剤をベースとした組成物）である。

#### 【００４０】

この熱可塑性ポリマーは、好ましくは、ポリアミド、ポリエステル、およびポリイミドと、そのようなポリマーの混合物とからなる群から選択され、より特別には、脂肪族ポリアミド、ポリエステル、およびそのようなポリマーの混合物とからなる群から選択される。特に、脂肪族ポリアミドの中でも、ポリアミド PA - 4, 6, PA - 6, PA - 6, 6, PA - 11, または PA - 12 を挙げてもよい。熱可塑性ポリマーは、好ましくはポリエステルであり；ポリエステルの中でも、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）を挙げてもよい。

#### 【0041】

染料、充填剤、可塑剤、抗酸化剤、またはその他の安定化剤などの様々な添加剤を、ポリマー組成物を形成するために上記ポリマーまたはポリマーの混合物に添加してもよい。ジエンゴムマトリックスへの接着を促進させることが可能な相溶性成分、好ましくは熱可塑性樹脂そのもの、例えば出願 WO 2013/117474 および WO 2013/117475 に記載されている、特にエポキシ化された、例えば飽和型の TPS（熱可塑性スチレン）エラストマーを、上記熱可塑性材料に有利には添加することができる。

$Tg_1$  および  $Tg_2$  は、DSC（示差走査熱量測定：Differential Scanning Calorimetry）による公知の手法で、例えば2回目のパスで測定され、また他に本出願で指示されない限り、標準 ASTM D3418（1999）により測定される（Mettler Toledo 製「822-2」DSC 装置；窒素雰囲気；サンプルは、最初に周囲温度（20）から 250（10 / 分）にし、次いで 20 まで急速に冷却し、その後、10 / 分の勾配で 20 から 250 までの DSC 曲線を最終的に記録した）。

#### 【0042】

図2は、断面で、本発明による多成分複合補強材の2つの例（R - 1 および R - 2）を示し、例えば 1 mm に等しい直径  $D_M$  を有する上述の単一 GRC モノフィラメント（10）は、 $E_m$  で示される最小厚さ（例えば、約 0.2 mm に等しい）を有する、例えば PET で作製された熱可塑性材料のその層またはシースによって覆われ；これらの2つの例において、多成分複合補強材の断面は、長方形（ここでは本質的に正方形）または円形（それぞれ図2a および図2b）のいずれかである。

本発明のこれら補強材 R - 1 および R - 2 の、 $D_R$  で示される直径（図2a の場合）または厚さ（図2b の場合）は、 $D_M + 2 E_m$  に等しいものであり、したがってこれら2つの例では約 1.4 mm に等しい。

ある意味 GRC モノフィラメントのフープ機能を発揮する、そのガラスフィラメント、その熱硬化性マトリックス、および熱可塑性シースの組合せを存在させることにより、本発明の多成分複合補強材は、改善された横方向の凝集と、高い寸法的、機械的、および熱的安定性とによって特徴付けられる。

いくつかの GRC モノフィラメントを使用する場合、熱可塑性層またはシースは、例えば図2、5、および6に示されるように、モノフィラメントのそれぞれの表面に個々に堆積されてもよく、そうでない場合には、適切な手法で位置決めされた、例えば図3、4、および7に示されるように主方向に沿って並べられた、モノフィラメントのいくつかの上にまとめて堆積されてもよい。

#### 【0043】

図3は、断面で、多成分複合補強材（R - 3）の別の例を示し、実質的に同じ直径（例えば、約 1 mm に等しい）の2本の GRC モノフィラメント（10）が、最小厚さ  $E_m$ （例えば、約 0.25 mm に等しい）を有する、例えば PET で作製された熱可塑性材料のシース（12）で一緒に覆われている。これらの例において、多成分複合補強材の断面は、厚さ  $D_R$  が  $D_M + 2 E_m$  に等しい、例えば 1.5 mm 程度の長方形である。

#### 【0044】

図4は、断面で、多成分複合補強材（R - 4）の別の例を示し、実質的に同じ直径（例

10

20

30

40

50

えば、約 0.5 mm に等しい) の 4 本の GRC モノフィラメント (10) が、厚さ  $D_R$  の実質的に正方形の断面の多成分複合補強材を形成するために、例えば PET で作製された熱可塑性材料のシースと一緒に覆われている。

各 GRC モノフィラメント (10) を覆う材料 (12) の熱可塑性、したがって熱溶解性の性質は、非常に有利に、いくつかのフィラメントを含有し様々な形状および断面を有する広く様々な多成分複合補強材を熱結合によって製造することを可能にし、これは、カバー材料の少なくとも部分的な融解を行い、次いで熱可塑性材料 (12) のシースと一緒に配置された後にこのシースで覆われたフィラメント (10) の全てを冷却することによって、適切な手法で配置構成される。この少なくとも部分的な融解は、好ましくは熱可塑性材料 12 の融解温度  $T_m$  と熱硬化性樹脂 102 のガラス転移温度  $T_{g2}$  との間の温度で実施されることになる。

10

したがって図 5 は、断面で、本発明による多成分複合補強材 (R-5) の別の例を示し、図 2 (図 2b) に示される 2 つの個々の多成分複合補強材 R-2 は、接触するようになり、結合され、それらの熱可塑性シース (12) の表層融解によって一緒に溶接されており、その後、冷却ステップを行うことにより、厚さ  $D_R$  のこの補強材 R-5 を得ることを目的とする。

#### 【0045】

図 6 は、本発明による多成分複合補強材の別の例を再生し、図 2 (図 2b) に示される 3 つの個々の多成分複合補強材 R-2 が並べられ、接触し、次いでそれらの熱可塑性シース (12) の表層融解によって結合し、一緒に溶接されており、その後、冷却して、厚さ  $D_R$  の断面を有する別の多成分複合補強材 (R-6) を得ることを目的とする。

20

本発明は、ゴムまたはエラストマー、特にジエンゴムまたはエラストマー組成物の 2 つの層の間にかつ接触して位置決めされた、上述の本発明による少なくとも 1 つの多成分複合補強材を含む、多層積層体にも関する。

#### 【0046】

本出願では、公知のように、下記の定義を適用する：

- 国際特許分類の意味の範囲内にある「積層体」または「多層積層体」：互いに接触している平らなまたは平らではない形の少なくとも 2 つの層を含む任意の生成物であって、後者はおそらくは一緒に接合されもしくは接続されておりまたは接合も接続もされておらず；「接合」または「接続」という用語は、特に接着結合を介して接合しまたは組み立てる全ての意味を含むように広く解釈すべきであり；
- 「ジエン」ゴム：ジエンモノマーから、即ち 2 つの炭素間二重結合を保持するモノマーから、後者が共役していても非共役であっても、少なくとも部分的に得られる（即ち、ホモポリマーまたはコポリマー）、任意のエラストマー（単一エラストマーまたはエラストマーの混合物）である。

30

#### 【0047】

図 7 は、それらの熱可塑性シース (12) に埋め込まれた 3 本の GRC モノフィラメント (10a、10b、10c) (図 1 に示されるように) からなる多成分複合補強材 (R-7) を含む、そのような多層積層体 (20) の例を表し、本発明によるこの補強材 (R-7) そのものは、エラストマーシースで、特にジエンエラストマーシース (14) でコーティングされて、本発明による多層積層体を形成することを目的とする。

40

この軽く効率的な多層積層体は、腐食に対して耐性があるものであり、鋼製コードにより補強された従来のプライを有利に置き換えることを可能にする。

さらにかかなりの量の熱可塑性材料が存在することにより、本発明のこの積層体にはさらに、これら従来の布地に比べて低いヒステリシスを有するという利点がある。さらに、空気圧式タイヤの製造の主な目的は、これらのタイヤの転がり抵抗を低減させるために、その構成要素のヒステリシスをより低下させることでもある。

#### 【0048】

本発明の空気圧式タイヤの多層積層体の構成要素であるゴム組成物の各層、または以下の「ゴム層」は、好ましくはジエン型の、少なくとも 1 種のエラストマーをベースにする

50

。

こ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）、様々なブタジエンコポリマー、様々なイソプレンコポリマー、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択され、そのようなコポリマーは、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）、およびイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー（SBIR）からなる群から特に選択される。

## 【0049】

特に好ましい1つの実施形態は、「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、言い換えれば、天然ゴム（NR）、合成ポリイソプレン（IR）、様々なイソプレンコポリマー、およびこれらエラストマーの混合物からなる群から選択されたジエンエラストマーの使用にある。イソプレンエラストマーは、好ましくは、天然ゴム、またはcis-1,4型の合成ポリイソプレンである。これらの合成ポリイソプレンの中で、好ましくは、90%超、さらにより好ましくは98%超の含量（mol%）のcis-1,4-結合を有するポリイソプレンが使用される。1つの好ましい実施形態によれば、ゴム組成物の各層は、天然ゴムを50～100phr含有する。その他の好ましい実施形態によれば、ジエンエラストマーは、完全にまたは部分的に、例えばBR型の別のエラストマーとのブレンドとして使用されるまたは単独で使用される、例えばSBRエラストマーなどの別のジエンエラストマーからなるものであってもよい。

## 【0050】

ゴム組成物は、単一のジエンエラストマーまたはいくつかのジエンエラストマーを含有していてもよく、後者は、ジエンエラストマー以外の任意のタイプの合成エラストマーと、またはそうでない場合にはエラストマー以外のポリマーと組み合わせて使用され得るものである。ゴム組成物は、例えばカーボンブラックやシリカなどの補強充填剤、カップリング剤、老化防止剤、抗酸化剤、可塑剤またはエクステンダー油（後者は芳香族の性質のものでも非芳香族の性質のものでもよい）、高いガラス転移温度を有する可塑樹脂、加工助剤、粘着付与樹脂、戻り防止剤、メチレン受容体および供与体、補強樹脂、架橋または加硫系など、タイヤを製造することが意図されるゴムマトリックス中に習慣的に使用される添加剤の全てまたは一部を含んでいてもよい。

好ましくは、ゴム組成物を架橋するための系は、加硫系と呼ばれる系であり、即ち、硫黄（または硫黄供与剤）および1次加硫加速剤をベースにしたものである。様々な公知の加硫活性化剤または2次加速剤を、この基本的な加硫系に添加してもよい。硫黄は、0.5から10phrの間の好ましい含量で使用され、1次加硫加速剤、例えばスルフェンアミドは、0.5から10phrの間の好ましい含量で使用される。補強充填剤、例えばカーボンブラックまたはシリカの含量は、好ましくは50phr超であり、特に50から150phrの間である。

## 【0051】

全てのカーボンブラック、特に、タイヤに従来から使用されてきたHAF、ISAF、またはSAF型のブラック（「タイヤグレード」ブラック）が、カーボンブラックとして適している。後者の中で、より特別には、300、600、または700（ASTM）グレード（例えば、N326、N330、N347、N375、N683、N772）のカーボンブラックが挙げられる。450m<sup>2</sup>/g未満、好ましくは30～400m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する沈降またはヒュームドシリカが、シリカとして特に適している。

当業者なら、本発明の記述に照らし、所望のレベルの性質（特に、弾性係数）を実現するためにかつ考えられる特定の適用例に配合物を適応させるために、ゴム組成物の配合をどのように調節するかがわかるであろう。

## 【0052】

好ましくはゴム組成物は、その架橋状態にあるとき、10%の伸びで4から25MPaの間、より好ましくは4から20MPaの間の割線引張り係数を有し；特に5から15MPaの間の値は、空気圧式タイヤのベルトを補強するのに特に適していることが証明され

た。係数測定は、標準ASTM D 412 (1998) (試験片「C」)により他に指示されない限り、引張り試験で実施し：「真の」割線係数(即ち、試験片の実際の断面に対するもの)は、Msによって本明細書で指示されかつMPaで表される、10%の伸びでの第2の伸び(即ち、適応サイクル後)で測定される(標準ASTM D 1349 (1999)による標準温度および相対湿度条件下)。

1つの好ましい実施形態によれば、本発明の多層積層体において、熱可塑性層(12)には、それが接触するゴム組成物の各層に面する接着層が設けられる。

#### 【0053】

この熱可塑性材料にゴムを接着するために、任意の適切な接着系、例えば、天然ゴムなどの少なくとも1種のジエンエラストマーを含んだ「RFL」(レゾルシノール-ホルムアルデヒド-ラテックス)型の単純なテキスタイル接着剤、またはゴムと従来の熱可塑性繊維、例えばポリエステルまたはポリアミド繊維との間に満足のいく接着を与えることがわかっている任意の均等な接着剤、例えば、出願WO 2013/017421、WO 2013/017422、WO 2013/017423に記載されている接着剤組成物などを使用することができる。

#### 【0054】

例として、接着剤コーティングプロセスは、下記の連続ステップ：接着剤の浴に通し、その後、排出(例えば、ブローイング、グレーディングによって)して余分な接着剤を除去し；次いで例えば炉内にまたは加熱トンネルに通すことによって乾燥し(例えば、180で30秒間)、最後に熱処理を行うステップ(例えば、230で30秒間)を、本質的に含んでいてもよい。

上記接着剤コーティングプロセスの前に、熱可塑性材料の表面を例えば機械的にかつ/または物理的にかつ/または化学的に活性化して、その接着剤の取込みおよび/またはそのゴムへの最終的な接着を改善することが有利と考えられる。機械的処理は、例えば、表面をつや消しまたは引っ掻く事前のステップからなるものとすることができ；物理的処理は、例えば、電子ビームなどの放射線を介した処理からなるものとすることができ；化学的処理は、例えば、エポキシ樹脂および/またはイソシアネート化合物の浴に事前に通すステップからなるものとすることができ。

熱可塑性材料の表面は、原則として滑らかであるので、その接着剤コーティング中に多成分複合補強材によって接着剤の全取込みを改善するために、使用される接着剤に増粘剤を添加することが有利とも考えられる。

当業者なら、本発明の多成分複合補強材の熱可塑性ポリマー層と、本発明の多層積層体に接触している各ゴム層との間の接続は、ゴム物品、特に、積層体が意図されるタイヤの最終硬化(架橋)中に、決定的に確認されることが容易に理解されよう。

#### 【0055】

上述のおよび図1~7に示される本発明の全ての特定の例において、直径 $D_M$ であり円形断面を有するGRCモノフィラメントは、異なる形状の、例えば長方形(正方形を含む)またはその他(例えば楕円形)の断面を有するGRCモノフィラメントにより置き換えることができることは言うまでもなく、ここで $D_M$ は、従来通り、クリアランス径として公知の直径、即ち、それらの断面に外接する円の直径を表す。

#### 【0056】

### 5. 発明の例示的な実施形態

これらのGRCモノフィラメントをベースにした本発明による多成分複合補強材および多層積層体のGRCモノフィラメントの製造と、空気圧式タイヤでの補強要素としてのその使用の例を、以下に示す。

添付される図8は、図1に示されるGRCモノフィラメント(10)の生成を可能にするデバイス100の例を、非常に簡単に示す。

この図において、リール110は、例示される例において、ガラス繊維111(マルチフィラメントの形をとる)を含有することがわかる。これらの繊維111の直線的配置構成112が生成されるように、搬送することによってリールを連続的に解く。一般に補強

10

20

30

40

50

繊維は、「粗紡」として送出され、即ち既に、リール上に平行に巻かれた繊維の群になっており；例えば、Owens Corningから「Advantex」という繊維名で販売されている、1200texに等しいカウント数の繊維が使用される（心覚えとして、1tex = 1g / 1000m繊維）。これは例えば、繊維を平行に進行させることができかつGRCモノフィラメントを設備100の長さに沿って移動させることができる、回転受容器126によって加えられる張力である。

#### 【0057】

次いでこの配置構成112を、入口管材113aと、含浸チャンバ114に開放されている出口管材113bとの間に配置構成された真空チャンバ113（図示しない真空ポンプに接続される）内に通すが、これらの2本の管材は、好ましくは、例えば繊維の全断面よりも大きい（典型的には2倍程度の大きさ）最小断面と、前記最小断面よりもさらに大きい（典型的には50倍大きい）長さとを有する剛性の壁を持つ。

10

#### 【0058】

前述の出願EP-A-1 174 250により既に教示されたように、真空チャンバ内に開放される入口開口用および真空チャンバの出口開口用の両方に関して合成の壁を持つ管材の使用と、真空チャンバから含浸チャンバへの移動は、繊維を破断せずに開口を通る繊維の速い通過速度によって同時に適合性があることが証明され、十分な密封を確実にすることも可能になる。実験的に必要となった場合に必要とされる全ては、依然として十分な密封を実現することが可能になるような処理される繊維の全断面を得、繊維の進行速度および管材の長さを得て、最大流動断面を見出すことである。典型的には、チャンバ113内の真空は、例えば0.1bar程度であり、真空チャンバの長さは約1メートルである。

20

真空チャンバ113および出口管材113bから出ると、繊維111の配置構成112は、供給タンク115（示されていない計量ポンプに接続される）およびビニルエステル型の硬化性樹脂（例えば、DSM製「E-Novaflex 2045」）をベースとした含浸組成物117で完全に満たされた密封含浸タンク116を含む含浸チャンバ114を通過する。例として、組成物117はさらに、UVおよび/またはUV-可視放射線に適した光開始剤、例えばビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（BASF製「Irgacure 819」）を含み（1~2%の質量含量で）、それによって組成物は引き続き処理されることになる。例えばtris（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート（Sartomer製「SR 368」）などの架橋剤（例えば、約5%から15%）を含んでいてもよい。当然ながら、含浸組成物117は液体状態にある。

30

好ましくは、含浸チャンバは数メートルの長さであり、例えば2から10mの間であり、特に3から5mの間である。

#### 【0059】

したがって、例えば（質量%で）65~75%の固体繊維111を含み、その残り（25~35%）が液体含浸マトリックス117で形成されているプリプレグは、密封された出口管材118内（凡そ真空のままである）で含浸チャンバ114を離れる。

次いでプリプレグを、少なくとも1つのサイジングダイ120を含むサイジング手段119内に通し、その通路（ここには図示せず）は、例えば円形、長方形、またはそうでない場合には円錐形の形状であって、特定の実施形態の条件に適したものである。例として、この通路は円形の最小断面を有し、その下流のオリフィスは、目標とするモノフィラメントの場合よりも僅かに大きい直径を有する。前記ダイは、最小断面の最小寸法よりも典型的には少なくとも100倍大きい長さを有する。その目的は、完成製品に良好な寸法精度を与えることであり、樹脂に対する繊維含量を計量する役割を果たしてもよい。実施形態の1つの可能性ある代替形態によれば、ダイ120は、含浸チャンバ114に直接組み込むことができ、それによって例えば、出口管材118を使用する必要性が回避される。

40

#### 【0060】

好ましくは、サイジングゾーンは数センチメートルの長さであり、例えば5から50c

50



mの間、特に5から20cmの間である。

サイジング手段(119、120)により、その含浸樹脂がこの段階で液体のままであるという意味で液体である、「液体」複合材モノフィラメント(121)が、この段階で得られ、その断面形状は、好ましくは本質的に円形である。

次いでサイジング手段(119、120)の出口で、このように得られた液体複合材モノフィラメント(121)を、複合材モノフィラメントが内部を移動する密封ガラス管(123)を含んだUV照射チャンバ(122)内に通すことによって重合し；その直径が典型的には数cm(例えば、2~3cm)である前記管を、ガラス管から短い距離(数cm)に配置構成された列に並んだ複数の(ここでは、例えば4つ)UV照射器(124)(Dr. Honleの「UV A print」ランプ、波長200~600nm)によって照射する。好ましくは、照射チャンバは数メートルの長さであり、例えば2から15mの間であり、特に3から10mの間である。この例における照射管123は、その内部を流れる窒素流を有する。

#### 【0061】

照射条件は、好ましくは、含浸チャンバの出口で、その表面で測定された(例えば、熱電対を用いて)GRCモノフィラメントの温度が架橋樹脂の $T_g$ ( $T_{g1}$ )よりも高くなるように(言い換えれば、150よりも高くなるように)、かつより好ましくは270未満になるように調節される。

#### 【0062】

樹脂が重合(硬化)したら、その時点で固体状態にありかつ矢印Fの方向に搬送されるGRCモノフィラメント(125)は、その最終巻取りリール(126)に到達する。最後に、図1に示される完成した製造済み複合材ブロックが、連続した非常に長いGRCモノフィラメント(10)の形で得られ、その単体ガラスフィラメント(101)は、硬化した樹脂(102)の体積全体にわたって均質に分布される。その直径は、例えば約1mmに等しい。上述のプロセスは、高速で、好ましくは50m/分よりも速く、例えば50と150m/分の速度で実施されてもよい。

次いでこのように得られたGRCモノフィラメントは、本質的に、エポキシ樹脂(Nagase Chemtex Corporation製「DENACOL」EX-512ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、約1%)およびイソシアネート化合物(EMS製「GRILBOND」IL-6カプロラクタム-ブロックドイソシアネート化合物、約5%)をベースにした水性浴(水約94%)内を通過することによって、接着コーティング操作に供され、その接着コーティングステップの後には、乾燥(185で30秒)、次いで熱処理(200で30秒)が行われる。

#### 【0063】

このように接着剤をコーティングしたら、次いで熱可塑性材料(12)を用いたシース形成の操作に供し、この場合、上記にて既に詳述したように、PET(Artenius製「Artenius Design+」；密度>1.39； $T_{g2}$ は約76に等しく； $T_m$ は約230に等しい)を押出しライン(押出しヘッド290)内に通した(10m/分)。

#### 【0064】

例えば図2bに示されるような、このように得られた本発明の多成分複合補強材は、下記の最終的な性質を有していた：

$D_m$ は約1.0mmに等しく； $E_m$ は約0.2mmに等しく； $D_R$ は約1.4mmに等しく； $T_{g1}$ は約180に等しく； $T_{g2}$ は約76に等しく； $A_r$ は約3.8%に等しく； $E_{R20}$ は約14GPaに等しく； $E_{M20}$ は約34GPaに等しく； $E'_{150}$ は約30GPaに等しく； $E'_{(T_{g1}-25)}/E'_{20}$ は約0.92に等しく；モノフィラメントの曲げの最中の圧縮弾性変形は約3.6%に等しく；モノフィラメントの曲げの最中の圧縮破断応力は約1350MPaに等しく；モノフィラメント中のガラス繊維の質量含量は約70%に等しく；20での熱硬化性ビニルエステル樹脂の初期引張り係数は約3.6GPaに等しく；PETの初期引張り係数(20で)は約1100MPaに等しく；PETの弾性

10

20

30

40

50

伸び（20）では5%よりも大きく；PETの破断点伸び（20）では10%よりも大きい。

#### 【0065】

このように製造された本発明の多成分複合補強材は、全タイプの車両、特に乗用車または産業用車両、例えば大型車両、土木工学用車両、航空機、およびその他の輸送または運搬車両の空気圧式または非空気圧式タイヤを補強するために、特に本発明による多層積層体の形で有利に使用することができる。

例として図9は、この概略図において本発明によるまたはよらない空気圧式タイヤを通る半径断面を非常に概略的に示す（特定の縮尺に忠実ではない）。

この空気圧式タイヤ200は、クラウン補強物またはベルト206によって補強されたクラウン202、2つの側壁203、および2つのビード204を含み、これらのビード204のそれぞれは、ビードワイヤ205で補強されている。クラウン202には、この概略図には図示されないトレッドが設けられている。カーカス補強物207は、各ビード204内の2つのビードワイヤ205の周りに巻き付けられ、この補強物207の折り返し部分208は、ここではそのホイールリム209に適合した状態で表される、例えばタイヤ200の外側に向かって位置決めされる。当然ながら、この空気圧式タイヤ200はさらに、公知の手法で、気密ゴムまたは層と一般に呼ばれるゴムの層201を含み、これはタイヤの半径方向の内面を画定するものでありかつ空気圧式タイヤの内部空間から生ずる空気の拡散からカーカスプライを保護するものである。

#### 【0066】

従来技術のタイヤでは、カーカス補強物207は一般に、「ラジアル」テキスタイルまたは金属補強材と呼ばれるものによって補強された少なくとも1種のゴムプライから形成され、即ち、これらの補強材は、実際に互いに平行に配置構成され、1つのビードから他のビードに伸びて、メジアン円周平面と、80°から90°の間の角度を形成する（2つのビード204の中間に据えられかつクラウン補強物206の中央を通過する、タイヤの回転軸に直交する平面）。

ベルト206は例えば、従来技術のタイヤにおいては、互いに実質的に平行に位置決めされかつメジアン円周平面に対して傾斜している金属コードで補強された、「作用プライ」または「三角プライ」として公知の少なくとも2つの重ねられかつ交差されたゴムプライで形成され、これらの作用プライをその他のゴムファブリックおよび/またはプライと組み合わせてもよいことが可能である。これら作用プライの主な役割は、空気圧式タイヤに高いコーナリング剛性を与えることである。ベルト206は、この例において、「円周」補強スレッドと呼ばれるもので補強された「フーププライ」と呼ばれるゴムプライを含んでいてもよく、即ち、これらの補強スレッドは、実際に互いに平行に配置構成され、空気圧式タイヤに沿って実質的に円周方向に延び、その結果、好ましくはメジアン円周平面に対して0～10°の範囲内の角度を形成するようになる。これらの補強スレッドの役割は、特に、高速でのクラウンの遠心力に耐えることである。

#### 【0067】

空気圧式タイヤ200は、本発明による場合、少なくともそのベルト（206）および/またはそのカーカス補強物（207）が、ジエンゴム組成物の2つの層の間に接触して位置決めされた本発明による少なくとも1つの多成分複合補強材からなる本発明による多層積層体を含むという、優先的な特徴を有する。本発明の1つの特定の実施形態によれば、本発明のこの多成分複合補強材は、前述の出願EP 1 167 080に記載されるように、トレッド下に位置決めされた平行セクションの形で使用されてもよい。本発明の別の可能性ある例示的な実施形態によれば、そのような多成分複合補強材で補強され得るのはビードゾーンであり；例えば、本発明による多成分複合補強材で全体をまたは部分的に形成することができるのはビードワイヤ（5）である。

#### 【0068】

図9からのこれらの例において、本発明による多層積層体を使用されるゴム組成物は、例えば、典型的には天然ゴム、カーボンブラック、またはシリカ、加硫系、および通常の

10

20

30

40

50

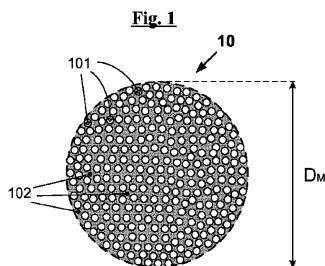
添加剤をベースとするカレンダ掛けテキスタイル補強材用の従来の組成物である。本発明によれば、鋼製コードで補強されたゴム組成物と比較すると、組成物は有利には、コバルト塩などの金属塩を含まない。本発明の多成分複合補強材と、それをコーティングするゴム層との間の接着は、単純な公知の手法で、例えばRFL（レゾルシノール - ホルムアルデヒド - ラテックス）型の標準的な接着剤で、または例えば前述の出願WO 2013/017421、WO 2013/017422、WO 2013/017423に記載されるような、より最近の接着剤の助けを借りて、提供されてもよい。

【0069】

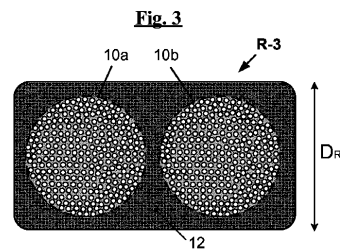
結論として、従来の金属ファブリックと比較すると、本発明の多層積層体および多成分複合補強材の多くの利点があり（厚さが小さいこと、低密度、低コスト、腐蝕に対する耐性）、本発明により得られた結果は、特に空気圧式タイヤのトレッドとカーカス補強物との間に位置決めされた、そのようなタイヤのベルトを補強するための要素として、非常に多数の可能性ある適用例を示唆している。

10

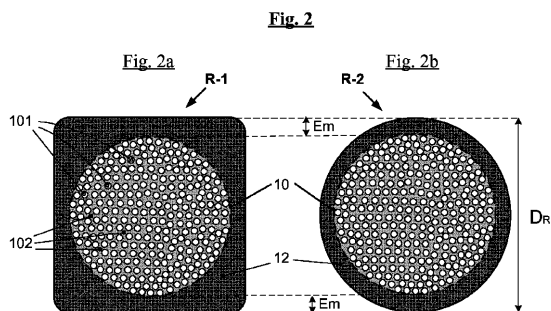
【図1】



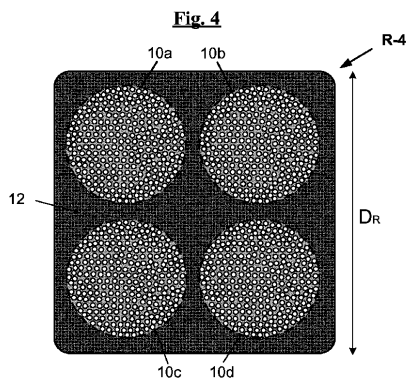
【図3】



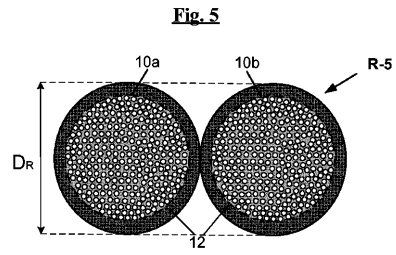
【図2】



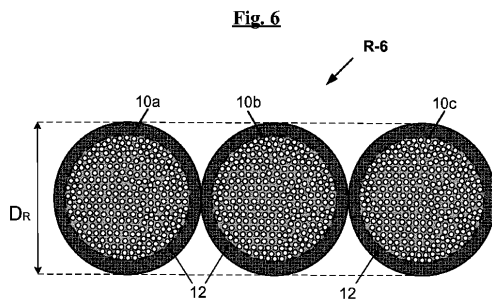
【図4】



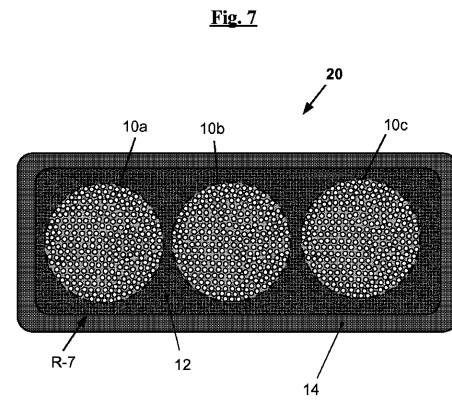
【 図 5 】



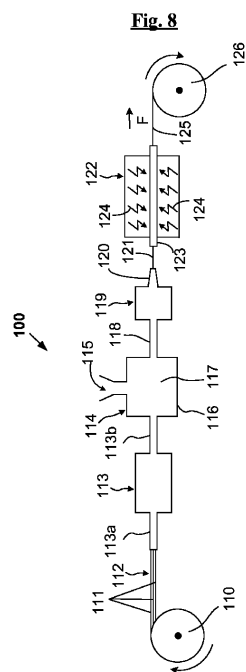
【 図 6 】



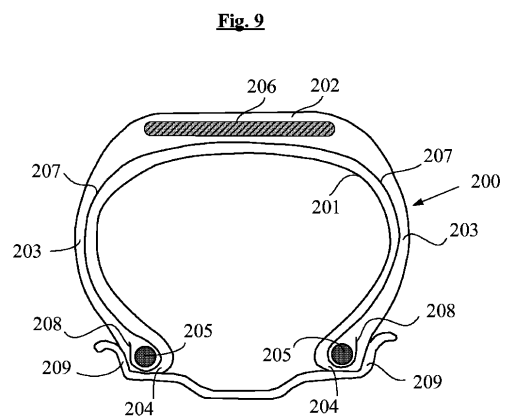
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<b>D 0 7 B</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 6 0 C</b>	15/04      A
			<b>D 0 7 B</b>	5/00      D

(74)代理人 100093300  
弁理士 浅井 賢治

(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

(74)代理人 100111796  
弁理士 服部 博信

(74)代理人 100123766  
弁理士 松田 七重

(72)発明者 デルフィーノ アントニオ  
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 ラドゥー マニユファク  
チュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディーノピーアイ - エフ  
3 5

審査官 岩本 昌大

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 1 8 2 5 9 9 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 1 1 - 5 1 5 2 6 1 ( J P , A )  
特表 2 0 1 2 - 5 2 0 9 4 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 0 8 8 2 2 2 ( J P , A )  
特表 2 0 1 0 - 5 1 0 1 2 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 0 9 6 6 0 7 ( J P , A )  
特表 2 0 1 0 - 5 1 0 1 2 4 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 9 8 6 1 7 ( J P , A )  
特表 2 0 1 6 - 5 3 1 1 7 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

D 0 7 B	1 / 1 6 , 5 / 0 0
B 6 0 C	1 / 0 0 - 1 9 / 1 2