202336195

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202336195 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：111143512 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 11 月 15 日

(51)Int. Cl.： *C09J109/00 (2006.01)* *C09J11/08 (2006.01)*
C09J11/04 (2006.01) *C08J5/06 (2006.01)*
D06M15/693 (2006.01)

(30)優先權：2021/11/15 日本 2021-185938

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：淺田徹 ASADA, TORU (JP) ；石田榮一 ISHIDA, EIICHI (JP) ；和志武洋祐 WASHITAKE, YOSUKE (JP)

(74)代理人：王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 56 頁

(54)名稱

水系接著劑、使用其之補強纖維、及使用補強纖維之彈性體製品

(57)摘要

本發明提供一種水系接著劑、使用其之補強纖維及使用該補強纖維之彈性體製品，該水系接著劑係使用不含間苯二酚及甲醛之接著成分的水系接著劑，尤其使纖維與彈性體之接著性優異，同時於補強纖維之製造步驟中可抑制步驟的污染。

一種用於接著纖維與彈性體之水系接著劑，其特徵為包含：含有液狀共軛二烯系橡膠及界面活性劑之水中油滴乳液(A)、與交聯劑的水溶液或水分散液(B)。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

水系接著劑、使用其之補強纖維、及使用補強纖維之彈性體製品

【中文】

本發明提供一種水系接著劑、使用其之補強纖維及使用該補強纖維之彈性體製品，該水系接著劑係使用不含間苯二酚及甲醛之接著成分的水系接著劑，尤其使纖維與彈性體之接著性優異，同時於補強纖維之製造步驟中可抑制步驟的污染。

一種用於接著纖維與彈性體之水系接著劑，其特徵為包含：含有液狀共軛二烯系橡膠及界面活性劑之水中油滴乳液(A)、與交聯劑的水溶液或水分散液(B)。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

水系接著劑、使用其之補強纖維、及使用補強纖維之彈性體製品

【技術領域】

【0001】本發明關於用於接著纖維與彈性體之水系接著劑、使用其之補強纖維及使用補強纖維之彈性體製品。

【先前技術】

【0002】一般而言，輪胎、輸送帶及軟管(例如汽車用煞車油軟管)等的工業用橡膠製品係使用維尼綸及嫘縈等的合成纖維或棉花等的天然纖維來補強。於此等之製品中，為了充分發揮橡膠所具有的優異物理特性(例如高強度及高彈性模數)等，必須牢固地接著纖維與橡膠。以往，作為如此之方法，廣泛已知使用以間苯二酚・甲醛樹脂與橡膠乳膠作為主成分之被稱為RFL的接著劑之方法(專利文獻1及2)。

然而，由於甲醛有致癌性之疑慮，間苯二酚有環境荷爾蒙之疑慮，因此希望開發出替代材料。

作為前述代替材料，專利文獻3中提案一種補強纖維，其使用具有氫鍵性官能基之液狀的共軛二烯系橡膠，不使用間苯二酚及甲醛，與橡膠的接著性優異。又，專利文獻4中提供一種纖維與橡膠之接著方法，其使用含有不飽和碳鍵的熱硬化性樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

專利文獻 1：日本特開昭 54-4976 號公報

專利文獻 2：日本特開昭 58-2370 號公報

專利文獻 3：國際公開第 2019/230700 號

專利文獻 4：日本特表 2016-502610 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】專利文獻 3 中記載之方法雖具有某程度的接著力但期望有進一步的改善。又，由於在補強纖維上存在黏著性液體，故在加工成梭織物或針織物時有污染生產線的可能性。

另一方面，專利文獻 4 中提供一種使具有不飽和鍵的異氰酸酯化合物或環氧化合物在纖維上硬化而製造補強纖維之方法，但由於是使用有機溶劑之方法，故有對作業環境的負荷大之問題。再者，用於形成接著層的操作係繁雜，處理時間變長，因此為生產性差之方法。

因此，要求具有與以往使用 RFL 之方法相同程度的接著力，加工時的步驟污染少，生產效率優異之補強纖維。

【0005】本發明之課題係鑒於前述問題而完成者，提供一種水系接著劑、使用其之補強纖維及使用該補強纖維之彈性體製品，該水系接著劑係使用不含間苯二酚及甲醛之接著成分的水系接著劑，尤其使纖維與彈性體之接著性優異，同時於補強纖維之製造步驟中可抑制步

驟的污染。

[用以解決課題之手段]

【0006】本發明者們為了解決前述課題而專心致力地檢討，結果得知：藉由併用液狀共軛二烯系橡膠與交聯劑，即使在硫化時的高溫下液狀共軛二烯系橡膠也不易被接著對象之彈性體所吸收，展現優異的接著性。然而，若混合液狀共軛二烯系橡膠與環氧樹脂等之交聯劑，則反應會進行，因此長期間保存係困難，再者有接著性降低之問題。

因此進一步地進行檢討，發現：藉由使液狀共軛二烯系橡膠成為水中油滴乳液，混合其與交聯劑的水溶液或水分散液，而得到可長期間保存，同時顯示優異的接著性之水系接著劑，再者於製造補強纖維時可抑制步驟污染，而完成了本發明。

【0007】亦即，本發明關於以下[1]～[11]。

[1]一種用於接著纖維與彈性體之水系接著劑，其特徵為包含：含有液狀共軛二烯系橡膠及界面活性劑之水中油滴乳液(A)、與交聯劑的水溶液或水分散液(B)。

[2]如前述[2]記載之水系接著劑，其中前述液狀共軛二烯系橡膠在 38℃測定的熔融黏度為 4,000Pa・s 以下。

[3]如前述[1]或[2]記載之水系接著劑，其進一步包含在 20℃時的蒸氣壓為 10Pa 以下之油。

[4]如前述[3]記載之水系接著劑，其中前述油係包含於前述水中油滴乳液(A)中。

[5]如前述[1]～[4]中任一項記載之水系接著劑，其中前述交聯劑係選自環氧樹脂及異氰酸酯樹脂的至少 1 種。

[6]如前述[1]～[5]中任一項記載之水系接著劑，其中前述水系接著劑中的有機溶劑之含量小於 1.0 質量%。

[7]一種補強纖維，其係使如前述[1]～[6]中任一項記載之水系接著劑附著於纖維而成者。

[8]如前述[7]記載之補強纖維，其中前述纖維係選自聚醯胺系纖維、聚乙烯醇系纖維、聚酯系纖維及再生纖維素系纖維的至少 1 種纖維。

[9]如前述[7]或[8]記載之補強纖維，其中相對於作為原料使用的纖維 100 質量份，附著於前述纖維的前述水系接著劑之量為 0.01～10 質量份。

[10]一種彈性體製品，其使用如前述[7]～[9]中任一項記載之補強纖維。

[11]如前述[10]記載之彈性體製品，其中前述彈性體製品為輪胎、帶體(belt)或軟管。

[發明之效果]

【0008】依據本發明，可提供一種水系接著劑、使用其之補強纖維及使用該補強纖維之彈性體製品，該水系接著劑係使用不含間苯二酚及甲醛之接著成分的水系接著劑，尤其使纖維與彈性體之接著性優異，同時於補強纖維之製造步驟中可抑制步驟的污染。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0009】

[水系接著劑]

本發明之水系接著劑係用於接著纖維與彈性體之水系接著劑，其特徵為包含：含有液狀共軛二烯系橡膠及界面活性劑之水中油滴乳液(A)、與交聯劑的水溶液或水分散液(B)。

依據本發明之水系接著劑，由於併用包含液狀共軛二烯系橡膠之水中油滴乳液(A)與交聯劑，故即使在硫化時的高溫下液狀共軛二烯系橡膠也不易被接著對象之彈性體所吸收，顯示優異的接著性。又，由於液狀共軛二烯系橡膠係以乳液之狀態存在，故即使在與交聯劑之共存下也能長期保存。再者，由於可以1液型之配方使用液狀共軛二烯系橡膠與交聯劑，故環境負荷小，製造設備的省空間化亦成為可能。再者，與只有液狀共軛二烯系橡膠的接著劑比較下，由於纖維表面的黏著性減低，故補強纖維之製造步驟中的步驟污染變少，生產效率提升。以下，詳細地說明本發明。

【0010】

＜水中油滴乳液(A)＞

本發明中的水中油滴乳液(A)為包含液狀共軛二烯系橡膠及界面活性劑者。

[液狀共軛二烯系橡膠]

本發明中使用的液狀共軛二烯系橡膠係在分子內包含至少源自共軛二烯的單體單元(以下亦稱為「共軛二烯單元」)者，具體而言，共軛二烯系橡膠中之全部單體單元中佔有的源自共軛二烯的單體單元之量較佳為50莫耳%以上，更佳為65莫耳%以上。

本說明書中的液狀共軛二烯系橡膠之「液狀」係意指在 38℃測定的共軛二烯系橡膠之熔融黏度為4,000Pa・s 以下。從提高接著性之觀點來看，該熔融黏度較佳為 0.1Pa・s 以上，更佳為 1Pa・s 以上，尤佳為10Pa・s 以上，尤較佳為 30Pa・s 以上，尤更佳為50Pa・s以上，從操作性之觀點來看，較佳為 2,500Pa・s 以下，更佳為 2,100Pa・s 以下。若前述熔融黏度為前述範圍內，則可一邊提高液狀共軛二烯系橡膠的接著性，一邊使操作性成為良好。

還有，液狀共軛二烯系橡膠之熔融黏度係意指使用布魯克菲爾德型黏度計(B 型黏度計)，在 38℃測定的黏度。

【0011】作為前述共軛二烯單體，例如可舉出丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(以下，亦稱為「異戊二烯」)、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-環己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、氯平、β-菌綠烯(以下，亦稱為「菌綠烯」)、香葉烯等。此等之共軛二烯可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。

用於本發明的液狀共軛二烯系橡膠，從硫化時的反

應性之觀點來看，更佳為具有源自選自丁二烯、異戊二烯、氯平及菌綠烯的1種以上之單體單元。

【0012】用於本發明的液狀共軛二烯系橡膠，只要是不阻礙接著之程度，則亦可包含源自前述共軛二烯單體以外的其它單體之單元。作為其它單體，可舉出能共聚合的乙烯性不飽和單體或芳香族乙烯基化合物。

作為前述乙烯性不飽和單體，例如可舉出乙烯、1-丁烯、異丁烯及丙烯腈等之烯烴等。

作為前述芳香族乙烯基化合物，例如可舉出苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-三級丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-4-胺基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯及二乙烯基苯等。此等可單獨使用1種，也可併用2種以上。

於此等之中，從提高液狀共軛二烯系橡膠的極性，提高與纖維的相溶性之觀點來看，較佳為具有源自丙烯腈的單體單元。

【0013】液狀共軛二烯系橡膠含有源自共軛二烯單體以外的其它單體之單體單元時，其含量較佳為1～50莫耳%，更佳為10～40莫耳%，尤佳為15～35莫耳%。

【0014】本發明中使用的液狀共軛二烯系橡膠較佳

為在液狀共軛二烯系橡膠之一部分具有氫鍵性官能基的改質液狀共軛二烯系橡膠，更佳為在至少一部分的聚合物鏈中包含共軛二烯單元，且在該聚合物鏈的側鏈或末端具有氫鍵性官能基之改質液狀共軛二烯系橡膠。

使用前述改質液狀共軛二烯系橡膠作為液狀共軛二烯系橡膠時，藉由改質液狀共軛二烯系橡膠與黏附體的彈性體或橡膠及纖維各自相互作用，可使兩者接著。將改質液狀共軛二烯系橡膠與被黏橡膠予以硫化，形成共價鍵時，由於發生強的凝聚力，而提高接著性。

又，茲認為藉由改質液狀共軛二烯系橡膠中含有的氫鍵性官能基與纖維之表面形成氫鍵，而接著性提升。

【0015】還有，本說明書中所謂「氫鍵」，就是意指鍵結至陰電性大的原子(O、N、S 等)，在電性極化成陽性的氫原子(供體)與具有孤電子對的電性陰性的原子(受體)之間所形成的鍵結性之相互作用。

【0016】本發明中所謂「氫鍵性官能基」，就是在前述氫鍵中可發揮供體及受體之功能的官能基。具體而言，可舉出羥基、環氧基、醚基、巰基、羰基、羧基、醛基、胺基、亞胺基、咪唑基、胺甲酸酯基、醯胺基、脲基、異氰酸酯基、矽醇基及此等的衍生物等。作為羧基的衍生物，可舉出其鹽、其酯化體、其醯胺化體、其酸酐。又，作為羧基，可舉出源自單羧酸的基、源自二羧酸的基。作為醛基的衍生物，可舉出其縮醛化體。作為矽醇基的衍生物，可舉出其酯化體。於此等之中，較佳為選自羥基、環氧基、巰基、羰基、羧基、羧基的

鹽、羧基的酯化體、羧基的酸酐、醛基、醛基的縮醛化體、矽醇基、矽醇基的酯化體、胺基及咪唑基的 1 種以上。

【0017】於該等氫鍵性官能基之中，從提高接著性之觀點、液狀共軛二烯系橡膠的製造容易性之觀點來看，較佳為選自羥基、羰基、羧基、羧基的鹽、羧基的酯化體及羧基的酸酐的 1 種以上，更佳為選自羧基、羧基的酯化體及羧基的酸酐的 1 種以上，尤佳為源自馬來酸酐的酯化體及馬來酸酐的官能基。

【0018】改質液狀共軛二烯系橡膠中的氫鍵性官能基數，從得到橡膠接著性優異的補強纖維之觀點來看，每 1 分子的平均較佳為 1 個以上，更佳為 1.5 個以上，尤佳為 2 個以上。又，前述氫鍵性官能基數，從將改質液狀共軛二烯系橡膠之黏度控制在適當的範圍，提高操作性之觀點來看，每 1 分子的平均較佳為 80 個以下，更佳為 40 個以下，尤佳為 25 個以下，尤更佳為 15 個以下。

【0019】改質液狀共軛二烯系橡膠每 1 分子的平均氫鍵性官能基數，係從改質液狀共軛二烯系橡膠的氫鍵性官能基之當量(g/eq)與苯乙烯換算的數量平均分子量 Mn，根據下述式算出。改質液狀共軛二烯系橡膠的氫鍵性官能基之當量係意指氫鍵性官能基每 1 個所鍵結的共軛二烯及視需要含有的共軛二烯以外之其它單體的質量。

每 1 分子的平均氫鍵性官能基數=[(數量平均分子量

(Mn))/(苯乙烯單元的分子量)×(共軛二烯及視需要含有的共軛二烯以外之其它單體單元的平均分子量)]/(氫鍵性官能基的當量)

還有，氫鍵性官能基的當量之算出方法係可依照氫鍵性官能基的種類來適宜選擇。

【0020】作為得到改質液狀共軛二烯系橡膠之方法，例如可舉出藉由將改質化合物附加至共軛二烯單體的聚合物而獲得之方法(以下亦稱為「製造方法(1)」)，或藉由將共軛二烯聚合物氧化而獲得之方法(以下亦稱為「製造方法(2)」)，藉由將共軛二烯單體與具有氫鍵性官能基的自由基聚合性化合物予以共聚合而獲得之方法(以下亦稱為「製造方法(3)」)，對於具有聚合活性末端的未改質之共軛二烯單體的聚合物，在添加聚合停止劑之前，添加能與該聚合活性末端反應的改質化合物之方法(以下亦稱為「製造方法(4)」)。其中，從生產性之觀點來看，較佳為藉由製造方法(1)或(2)或(3)進行製造，更佳為藉由製造方法(1)或(3)進行製造，尤佳為藉由製造方法(1)進行製造。

【0021】製造方法(1)係將共軛二烯單體的聚合物，亦即未改質的液狀共軛二烯系橡膠(以下亦稱為「未改質液狀共軛二烯系橡膠」)，附加至改質化合物之方法。

未改質液狀共軛二烯系橡膠係可將共軛二烯及視需要之共軛二烯以外的其它單體，例如藉由乳化聚合法或溶液聚合法等進行聚合而得。

【0022】作為前述溶液聚合法，可採用眾所周知或依據眾所周知的方法。例如，於溶劑中，使用齊格勒系觸媒、茂金屬系觸媒、可陰離子聚合的活性金屬或活性金屬化合物，視需要在極性化合物之存在下，將含有指定量的共軛二烯之單體予以聚合。

作為溶劑，例如可舉出正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等之脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等之脂環式烴；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴等。

【0023】作為可陰離子聚合的活性金屬，例如可舉出鋰、鈉、鉀等之鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鍶、鋇等之鹼土金屬；鑭、釹等之鑭系稀土金屬。於此等可陰離子聚合的活性金屬之中，較佳為鹼金屬及鹼土金屬，更佳為鹼金屬。

作為可陰離子聚合的活性金屬化合物，較佳為有機鹼金屬化合物。作為有機鹼金屬化合物，例如可舉出甲基鋰、乙基鋰、正丁基鋰、二級丁基鋰、三級丁基鋰、己基鋰、苯基鋰、芪(stilbene)鋰等之有機單鋰化合物；二鋰甲烷、二鋰萘、1,4-二鋰丁烷、1,4-二鋰-2-乙基環己烷、1,3,5-三鋰苯等之多官能性有機鋰化合物；鈉萘、鉀萘等。於此等有機鹼金屬化合物之中，較佳為有機鋰化合物，更佳為有機單鋰化合物。

【0024】前述有機鹼金屬化合物之使用量，係可按照目的之未改質液狀共軛二烯系橡膠及改質液狀共軛二烯系橡膠之熔融黏度、分子量等而適宜設定，但相對於

包含共軛二烯的全部單體 100 質量份，通常以 0.01～3 質量份之量使用。

前述有機鹼金屬化合物亦可與二丁胺、二己胺、二苄胺等之二級胺反應，作為有機鹼金屬醯胺使用。

【0025】極性化合物係在陰離子聚合中，通常不使反應失活，用於調整共軛二烯部位之微結構。作為極性化合物，例如可舉出二丁基醚、四氫呋喃、乙二醇二乙基醚、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷等之醚化合物；四甲基乙二胺、三甲胺等之三級胺；鹼金屬烷氧化物、膦化合物等。極性化合物係相對於有機鹼金屬化合物，通常以 0.01～1000 莫耳之量使用。

【0026】溶液聚合之溫度通常為 -80～150℃之範圍，較佳為 0～100℃之範圍，更佳為 10～90℃之範圍。聚合樣式可為分批式或連續式之任一式。

聚合反應係可藉由聚合停止劑之添加而停止。作為聚合停止劑，例如可舉出甲醇、異丙醇等之醇。可將所得之聚合反應液注入甲醇等之不良溶劑中，使聚合物析出，或以水洗淨聚合反應液，於分離後，進行乾燥，離析未改質液狀共軛二烯系橡膠。

作為未改質液狀共軛二烯系橡膠之製造方法，於前述方法之中，較佳為溶液聚合法。

【0027】作為前述乳化聚合法，可採用眾所周知或依據眾所周知之方法。例如，將指定量之包含共軛二烯的單體在乳化劑之存在下乳化分散，藉由自由基聚合起始劑進行乳化聚合。

作為乳化劑，例如可舉出碳數 10 以上的長鏈脂肪酸鹽及松香酸(rosin acid)鹽等。作為長鏈脂肪酸鹽，例如可舉出癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸等的脂肪酸之鉀鹽或鈉鹽等。

作為分散溶劑，通常使用水，在不妨礙聚合時的安定性之範圍內，亦可包含甲醇、乙醇等之水溶性有機溶劑。

作為自由基聚合起始劑，例如可舉出如過硫酸銨或過硫酸鉀之過硫酸鹽、有機過氧化物、過氧化氫等。

為了調整所得之未改質液狀共軛二烯系橡膠的分子量，可使用鏈轉移劑。作為鏈轉移劑，例如可舉出三級十二基硫醇、正十二基硫醇等之硫醇類；四氯化碳、巰基乙酸、雙萜、萜品油烯、γ-松油烯、α-甲基苯乙烯二聚物等。

【0028】乳化聚合之溫度係可按照所使用的自由基聚合起始劑之種類來適宜設定，但通常為 0～100℃之範圍，較佳為 0～60℃之範圍。聚合樣式可為連續聚合、分批聚合之任一者。

【0029】聚合反應係可藉由聚合停止劑之添加而停止。作為聚合停止劑，例如可舉出異丙基羥基胺、二乙基羥基胺、羥基胺等之胺化合物；氫醌或苯醌等之醌系化合物、亞硝酸鈉等。

【0030】於聚合反應停止後，視需要亦可添加防老化劑。於聚合反應停止後，從所得之乳膠中，視需要地去除未反應單體，接著以氯化鈉、氯化鈣、氯化鉀等之

鹽作為凝固劑，視需要添加硝酸、硫酸等之酸，一邊將凝固系之 pH 調整至指定的值，一邊使聚合物凝固後，藉由將分散溶劑分離，而回收聚合物。接著水洗及脫水後，進行乾燥而得到未改質液狀共軛二烯系橡膠。再者，於凝固之際，可視需要預先混合乳膠與成為乳化分散液之充填油，作為經充油之未改質液狀共軛二烯系橡膠回收。

【0031】製造方法(1)所用之改質化合物係沒有特別的限制，但從提高補強纖維的接著性之觀點來看，較佳為具有氫鍵性官能基者。作為氫鍵性官能基，可舉出與前述同樣者。於彼等之中，從氫鍵力的強度之觀點來看，較佳為胺基、咪唑基、脲基、羥基、環氧基、巰基、矽醇基、醛基、羧基及其衍生物。作為羧基的衍生物，較佳為其鹽、其酯化體、其醯胺化體或其酸酐。具有此等氫鍵性官能基的改質化合物可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。

【0032】作為前述改質化合物，例如可舉出馬來酸、富馬酸、檸康酸、伊康酸等之不飽和羧酸；馬來酸酐、檸康酸酐、2,3-二甲基馬來酸酐、伊康酸酐等之不飽和羧酸酐；馬來酸酯、富馬酸酯、檸康酸酯、伊康酸酯等之不飽和羧酸酯；馬來酸醯胺、富馬酸醯胺、檸康酸醯胺、伊康酸醯胺等之不飽和羧酸醯胺；馬來酸醯亞胺、富馬酸醯亞胺、檸康酸醯亞胺、伊康酸醯亞胺等之不飽和羧酸醯亞胺；乙烯基三甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、巰基甲基甲基二乙氧基矽

烷、巰基甲基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基三甲氧基矽烷、2-巰基乙基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基甲氧基二甲基矽烷、2-巰基乙基乙氧基二甲基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-巰基丙基二乙氧基甲基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基乙基矽烷、3-巰基丙基二乙氧基乙基矽烷、3-巰基丙基甲氧基二甲基矽烷、3-巰基丙基乙氧基二甲基矽烷等之矽烷化合物等。

【0033】相對於 100 質量份的未改質液狀共軛二烯系橡膠，前述改質化合物之使用量較佳為 0.1～100 質量份，更佳為 0.5～50 質量份，尤佳為 1～30 質量份。

反應溫度通常較佳為 0～200℃之範圍，更佳為 50～200℃之範圍。

又，亦可將前述改質化合物接枝化於未改質液狀共軛二烯系橡膠且導入氫鍵性官能基後，更添加能與該官能基反應之改質化合物，將別的氫鍵性官能基導入聚合物中。具體而言，例如可舉出對活性陰離子聚合而得之未改質液狀共軛二烯系橡膠，接枝化馬來酸酐後，使甲基丙烯酸 2-羥基乙酯或甲醇等之具有羥基的化合物、水等之化合物反應之方法。

【0034】改質液狀共軛二烯系橡膠中的改質化合物之附加量，相對於 100 質量份的未改質液狀共軛二烯系橡膠，較佳為 0.5～40 質量份，更佳為 1～30 質量份，尤佳為 1.5～20 質量份。還有，改質液狀共軛二烯系橡膠中所附加的改質化合物量，亦可以改質化合物的酸價

為基礎而算出，另外也可使用紅外分光法、核磁共振分光法等的各種分析儀器來求出。

【0035】將前述改質化合物附加至未改質液狀共軛二烯系橡膠之方法係沒有特別的限定，例如可舉出添加未改質液狀共軛二烯系橡膠、選自不飽和羧酸、不飽和羧酸衍生物及矽烷化合物等的 1 種以上之改質化合物、與視需要的自由基產生劑，在有機溶劑之存在下或不存在下加熱之方法。所使用的自由基產生劑係沒有特別的限制，可使用通常市售的有機過氧化物、偶氮系化合物、過氧化氫等。

作為前述方法所使用之有機溶劑，一般可舉出烴系溶劑、鹵化烴系溶劑。於此等有機溶劑之中，較佳為正丁烷、正己烷、正庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯等之烴系溶劑。

【0036】再者，藉由前述方法進行附加改質化合物之反應時，從抑制副反應之觀點等來看，亦可添加防老化劑。作為防老化劑，可舉出 2,6-二丁基-4-甲基苯酚(BHT)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基苯酚)、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-三級丁基苯酚)、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-三級丁基苯酚)(AO-40)、3,9-雙[1,1-二甲基-2-[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷(AO-80)、2,4-雙(辛硫基甲基)-6-甲基苯酚(Irganox1520L)、2,4-雙[(十二基硫基)甲基]-6-甲基苯酚(Irganox1726)、2-[1-(2-羥基-3,5-二-三級戊基苯基)乙基]4,6-二戊基苯基丙烯酸酯

(SumilizerGM)、氫醌、對甲氧基苯酚等之酚系防老化劑；亞磷酸參(2,4-二-三級丁基苯基)(Irganox168)等之磷酸系防老化劑；N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-對苯二胺(Nocrac 6C)、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(LA-77Y)、N,N-雙十八基羥基胺(IrgastabFS042)、雙(4-三級辛基苯基)胺(Irganox5057)等之胺系防老化劑；雙十八基 3,3'-二硫代雙丙酸酯、雙十二基-3,3'-硫代二丙酸酯(IrganoxPS800)、雙[3-(十二基硫基)丙酸-2,2-雙[3-(十二基硫基)-1-側氧丙氧基]甲基]-1,3-丙烷二基(MumilizerTP-D)等之硫系防老化劑；6-三級丁基-[3-(2,4,8,10-四-三級丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜庚英(dioxaphosphepin)-6-基氧基)丙基]-甲基苯酚(SumilizerGP)等之酚系防老化劑與磷酸系防老化劑之複合防止劑等。防老化劑可單獨使用1種，也可併用2種以上。

於此等之中，使用2,6-二丁基-4-甲基苯酚、N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-對苯二胺(Nocrac 6C)等者，係在效果和通用性之方面較宜。

【0037】防老化劑之添加量，相對於未改質液狀共軛二烯系橡膠100質量份，較佳為0.01～10質量份，更佳為0.05～5質量份。若防老化劑之添加量為前述範圍內，則可抑制副反應，可以良好的產率得到改質液狀共軛二烯系橡膠。

【0038】

[液狀共軛二烯系橡膠之物性]

液狀共軛二烯系橡膠之重量平均分子量(Mw)係沒有特別的限制，但從提高接著性之觀點來看，較佳為超過 1,000，更佳為 2,000 以上，尤佳為 3,000 以上，尤較佳為 5,000 以上，尤更佳為 20,000 以上，從操作性之觀點來看，較佳為 120,000 以下，更佳為 100,000 以下，尤佳為 75,000 以下，尤更佳為 55,000 以下。

【0039】液狀共軛二烯系橡膠之數量平均分子量(Mn)係沒有特別的限制，但從提高接著性之觀點來看，較佳為超過 1,000，更佳為 2,000 以上，尤佳為 3,000 以上，尤更佳為 5,000 以上，尤更佳為 20,000 以上，而且從操作性之觀點來看，較佳為 120,000 以下，更佳 75,000 以下，尤佳為 50,000 以下，尤更佳為 47,000 以下。

液狀共軛二烯系橡膠之 Mw 及 Mn 係由凝膠滲透層析法(GPC)之測定所求出的聚苯乙烯換算之重量平均分子量及數量平均分子量，具體而言可藉由實施例中記載的方法進行測定。

【0040】液狀共軛二烯系橡膠之分子量分布(Mw/Mn)較佳為 1.00～5.00，更佳為 1.00～3.00，尤佳為 1.00～2.00，尤更佳為 1.00～1.50，特佳為 1.00～1.30。若 Mw/Mn 為前述範圍內，則液狀共軛二烯系橡膠的黏度之偏差小，操作容易。分子量分布(Mw/Mn)係意指藉由 GPC 之測定所求出的標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)/數量平均分子量(Mn)之比。

【0041】液狀共軛二烯系橡膠之玻璃轉移溫度(Tg)

係可根據共軛二烯單元的乙烯基含量、共軛二烯的種類、源自共軛二烯以外的其它單體的單元之含量等而變化，但較佳為-100～10℃，更佳為-100～0℃，尤佳為-100～-10℃。若Tg為前述範圍，則可抑制高黏度化，操作變容易。

液狀共軛二烯系橡膠之玻璃轉移溫度(Tg)係意指藉由示差掃描熱量測定(DSC)測定熱分析圖，由DDSC的峰頂之值所算出的值，具體而言可藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0042】液狀共軛二烯系橡膠的乙烯基含量較佳為80莫耳%以下，更佳為50莫耳%以下，尤佳為30莫耳%以下。若乙烯基含量為前述範圍內，則接著性提升。

本說明書中所謂「乙烯基含量」係意指改質液狀二烯系橡膠所含有的共軛二烯單元之合計100莫耳%中，以1,2-鍵或3,4-鍵進行鍵結的共軛二烯單元(以1,4-鍵以外進行鍵結的共軛二烯單元)之合計莫耳%。乙烯基含量可使用^{1}H-NMR，從源自以1,2-鍵或3,4-鍵進行鍵結之共軛二烯單元的訊號與源自以1,4-鍵進行鍵結之共軛二烯單元的訊號之積分值比來算出。

【0043】水中油滴乳液(A)中的液狀共軛二烯系橡膠之含量，從提高乳液的安定性之觀點及提高接著力之觀點來看，相對於水中油滴乳液(A)全量，較佳為1質量%以上，更佳為5質量%以上，尤佳為8質量%以上，而且較佳為40質量%以下，更佳為30質量%以下，尤佳為20質量%以下。若水中油滴乳液(A)中的液狀共軛二

烯系橡膠之含量為前述範圍內，則可一邊提高製造時的乳液之安定性，一邊防止乳液黏度變極度地高，因此生產效率提升。

【0044】又，本發明之水系接著劑中的液狀共軛二烯系橡膠之含量，從提高接著力之觀點，相對於水系接著劑全量，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.05質量%以上，尤佳為0.1質量%以上，而且較佳為10質量%以下，更佳為5質量%以下，尤佳為3質量%以下。若水系接著劑中的液狀共軛二烯系橡膠之含量為前述範圍內，則可一邊提高製造時的乳液之安定性，一邊防止乳液組成物的黏度變極度地高，因此生產效率提升。

【0045】

＜界面活性劑＞

用於水中油滴乳液(A)的界面活性劑係沒有特別的限定，可舉出陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、非離子界面活性劑及兩性界面活性劑。其中，從水系接著劑與橡膠的相溶性之觀點來看，較佳為非離子界面活性劑。此等可單獨使用1種，也可併用2種以上。本發明中藉由使用界面活性劑來調製包含液狀共軛二烯系橡膠之水中油滴乳液(A)，即使在與交聯劑之共存下也能長期安定地保存水系接著劑。

【0046】作為非離子界面活性劑，例如可舉出高級醇環氧烷加成物、烷基苯酚環氧烷加成物、苯乙烯化苯酚環氧烷加成物、脂肪酸環氧烷加成物、多元醇脂肪族酯環氧烷加成物、高級烷基胺環氧烷加成物、脂肪酸醯

胺環氧烷加成物等之聚氧化烯型非離子界面活性劑，或烷基糖苷、蔗糖脂肪酸酯等之多元醇型非離子界面活性劑。此等之非離子界面活性劑可單獨使用，另外視需要也可組合2種以上使用。

作為非離子界面活性劑的市售品，可舉出ADEKA(股)製的「Adeka Tol TN100」、「Adeka Tol PC-6」、「Adeka Tol PC-8」、「Adeka Tol PC-10」、「Adeka Tol SO-80」等。

【0047】作為陽離子界面活性劑，例如可舉出烷基銨乙酸鹽類、烷基二甲基苄基銨鹽類、烷基三甲基銨鹽類、二烷基二甲基銨鹽類、烷基吡啶鎓鹽類、氧化烯烷基胺類、聚氧化烯烷基胺類等。此等之陽離子界面活性劑可單獨使用，另外視需要也可組合2種以上使用。

【0048】作為陰離子界面活性劑，例如可舉出脂肪酸皂等之羧酸鹽、高級醇硫酸酯鹽、高級烷基聚烷二醇醚硫酸酯鹽、苯乙烯化苯酚環氧烷加成物的硫酸酯鹽、烷基苯酚環氧烷加成物的硫酸酯鹽、硫酸化油、硫酸化脂肪酸酯、硫酸化脂肪酸、硫酸化烯烴等之硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、萘磺酸鹽、萘磺酸等之甲醛縮合物、α-烯烴磺酸鹽、石蠟磺酸鹽、磺基琥珀酸二酯鹽等之磺酸鹽、高級醇磷酸酯鹽等。此等之陰離子界面活性劑可單獨使用，另外視需要也可組合2種以上使用。

又，視需要亦可組合非離子界面活性劑與陰離子界面活性劑。

【0049】作為兩性離子界面活性劑，例如可舉出烷基羧基甜菜鹼類等。

【0050】非離子界面活性劑的 HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance，親水性-親油性平衡)值較佳為 6～17。若 HLB 值為前述範圍內，則液狀共軛二烯系橡膠與後述的油之相溶性良好，可得到與橡膠的接著性良好之補強纖維。又，接著成分係從使用環境的安全性與操作性之觀點來看，較佳為作為水中油滴乳液塗布於纖維。水中的保管安定性之觀點來看，HLB 值之下限更佳為 8 以上，尤佳為 10 以上。從接著成分的相溶性及與橡膠的接著性之觀點來看，HLB 值之上限較佳為 16 以下，更佳為 14 以下。

還有，HLB 值為表示親水性-親油性的平衡之指標，以 0 至 20 之值表現，例如可根據格里芬法，藉由下述式(I)算出。

HLB 值=20×親水部的式量之總和/分子量　　(I)

非離子界面活性劑之鑑定係使用質譜，檢出測定分子量及構成單元，使用 ^{1}H 及 ^{13}C-NMR 來檢出測定結構，可以此等為基礎來鑑定結構，因此可以所鑑定的資訊為基礎，使用式(I)求出 HLB 值。還有，作為從接著成分中分離出非離子界面活性劑之方法，例如可舉出藉由逆相液相層析法進行分劃，分離取得之方法。

【0051】水中油滴乳液(A)中的界面活性劑之含量，從提高乳液的安定性之觀點來看，相對於水中油滴乳液(A)中的共軛二烯系橡膠 100 質量份，較佳為 1 質量份以

上，更佳為 5 質量份以上，尤佳為 10 質量份以上，而且較佳為 30 質量份以下，更佳為 25 質量份以下，尤佳為 20 質量份以下。

【0052】

＜水中油滴乳液(A)之製造方法＞

水中油滴乳液(A)之製造方法係沒有特別的限制，較佳為藉由機械方法或化學方法調製乳液，藉由稀釋等而以指定的濃度使用。

作為機械方法，可舉出使用均質機、均混機、分散混合機、膠磨機、管道混合機、高壓均質機、超音波乳化機等之方法，可將此等單獨或組合而使用。

作為化學方法，可舉出反轉乳化法、D 相乳化法、HLB 溫度乳化法、凝膠乳化法及液晶乳化法等各種方法，從簡便地得到粒徑細的乳液之觀點來看，較佳為反轉乳化法。又，為了得到粒徑細的乳液，也有以降低液狀改質共軛二烯系橡膠的黏度為目的，一邊以適當的溫度(例如 30～80℃)進行加熱，一邊實施作業為較佳的情況。

【0053】本發明中，以提高乳液之安定性為目的，也可視需要添加如氫氧化鈉、氫氧化鉀、胺類之鹼性物質，調整 pH 而使用。

【0054】使用鹼性物質時，相對於水中油滴乳液(A)中的共軛二烯系橡膠 100 質量份而言鹼性物質之量，從提高乳液的安定性之觀點來看，較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上，尤佳為 0.5 質量份以上，

而且較佳為 10 質量份以下，更佳為 5 質量份以下，尤佳為 3 質量份以下。

【0055】

＜交聯劑的水溶液或水分散液(B)＞

[交聯劑]

本發明之水系接著劑使用交聯劑的水溶液或水分散液(B)。藉由使用交聯劑，即使在硫化時變成高溫時，也因前述液狀共軛二烯系橡膠難以被接著對象之彈性體所吸收，故可展現充分的接著力。

用於本發明的交聯劑係沒有特別的限制，只要是能與液狀共軛二烯系橡膠及纖維之兩者形成共價鍵之化合物，就沒有特別的限制，例如可舉出環氧樹脂、異氰酸酯樹脂、含噁唑啉基的樹脂、含碳二亞胺基的樹脂、胺基樹脂、含羧基的樹脂、含羧酸酐的樹脂、聚酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂、酚樹脂、醛樹脂等，於此等之中，使用聚乙烯醇系纖維作為纖維時，較佳為選自環氧樹脂及異氰酸酯樹脂之至少 1 種，使用聚酯系纖維時，較佳為選自含噁唑啉基的樹脂及含碳二亞胺基的樹脂之至少 1 種。

【0056】交聯劑的水溶液或水分散液(B)中的交聯劑之含量，從藉由與液狀共軛二烯系橡膠反應而抑制液狀共軛二烯系橡膠往彈性體之吸收，提高接著力之觀點來看，相對於交聯劑的水溶液或水分散液(B)全量，較佳為 0.6 質量%以上，更佳為 0.8 質量%以上，尤佳為 1.0 質量%以上。又，從防止補強纖維的柔軟性喪失而纖維

物性降低之觀點來看，較佳為30質量%以下，更佳為20質量%以下，尤佳為10質量%以下。

【0057】又，水系接著劑中的交聯劑之含量，從藉由與液狀共軛二烯系橡膠反應而抑制液狀共軛二烯系橡膠往彈性體之吸收，提高接著力之觀點來看，相對於液狀共軛二烯系橡膠100質量份，較佳為10～1,000質量份，更佳為30～800質量份。

更具體而言，相對於水系接著劑全量，較佳為0.5質量%以上，更佳為0.7質量%以上，尤佳為0.9質量%以上，而且較佳為40質量%以下，更佳為30質量%以下，尤佳為20質量%以下。若水系接著劑中的交聯劑之含量為前述下限值以上，則可交聯劑與液狀共軛二烯系橡膠反應而抑制往液狀共軛二烯系橡膠往彈性體之吸收。另一方面，若水系接著劑中的交聯劑之含量為前述上限值以下，則可抑制接著層的接著力過剩地變高。

【0058】

[交聯劑的水溶液或水分散液(B)之製造方法]

交聯劑的水溶液或水分散液(B)之製造方法係沒有特別的限制，可藉由混合前述交聯劑與水而製造。

【0059】

＜其它成分＞

[油]

本發明中，可使用油作為構成接著層的成分。藉由使用油，可不易發生接著成分的塗布不均，結果接著性提升。又，由於在製造時的製造設備的通過性改善，故

可抑制製造設備的污染，生產效率提升。

本發明中使用油時，從使乳液安定化之觀點來看，前述油較佳為包含於水中油滴乳液(A)中。藉由在水中油滴乳液(A)中含有油，由於黏度降低，故操作性提升，再者藉由使油附著於纖維上，水系接著劑之層(接著層)的平滑性增加，步驟通過性提升。

【0060】用於本發明的油，較佳為在 20℃時的蒸氣壓為 10Pa 以下之所謂不揮發性的油。若油在 20℃時的蒸氣壓超過 10Pa，則在將接著成分塗布於纖維的表面後，油係揮發而有補強纖維磨耗之虞。又，容易發生接著成分的塗布不均，使接著成分的接著性降低，有進一步污染製造時的製造設備之虞。基於此觀點，在 20℃時的油之蒸氣壓較佳為 5Pa 以下，更佳為 1Pa 以下，尤佳為 1.0×10^{-1}Pa 以下，尤較佳為 1.0×10^{-2}Pa 以下，尤更佳為 1.0×10^{-5}Pa 以下。

還有，本發明中在 20℃時的油之蒸氣壓，係指藉由將安東尼(Antoine)式應用於利用氣體流通法所測定之測定值所得之最合適曲線所算出的值。

【0061】作為前述在 20℃時的蒸氣壓為 10Pa 以下之油，只要是與液狀共軛二烯系橡膠相溶者，則沒有特別的限定，例如可舉出天然油及合成油。作為天然油，例如可舉出礦物油及植物油。

作為礦物油，可舉出溶劑精製、氫化精製等通常的精製法而得之石蠟系礦物油、芳香族系礦物油及環烷烴系礦物油，更且藉由費托(Fischer-Tropsch)製程等所製

造之蠟(氣體至液體的蠟(gas-to-liquid wax))、藉由將蠟異構化而製造的礦物油等。

作為石蠟系礦物油的市售品，可列舉出光興產(股)製的「Diana Process Oil」系列、JX 能源(股)製的「Super Oil」系列等。

作為植物油，例如可舉出亞麻仁油、山茶油、澳洲堅果油、玉米油、貂油、橄欖油、鱷梨油、茶梅油、蓖麻油、紅花油、荷荷巴油、葵花籽油、杏仁油、菜籽油、芝麻油、大豆油、花生油、棉籽油、椰子油、棕櫚仁油、米糠油等。

作為合成油，可舉出烴系合成油、酯系合成油、醚系合成油等。作為烴系合成油，可舉出聚丁烯、聚異丁烯、1-辛烯寡聚物、1-癸烯寡聚物，及乙烯-丙烯共聚物等之 α-烯烴寡聚物或其氫化物、烷基苯及烷基萘等。作為酯系合成油，可舉出三甘油脂肪酯、二甘油脂肪酸酯、單甘油脂肪酸酯、一元醇脂肪酸酯、多元醇脂肪酸酯、鄰苯二甲酸酯、己二酸酯、環氧系高分子等。作為醚系合成油，可舉出聚氧化烯二醇及聚苯醚等。

又，於天然油之情況，亦可舉出包含選自三甘油脂肪酯、二甘油脂肪酸酯、單甘油脂肪酸酯、一元醇脂肪酸酯、多元醇脂肪酸酯、鄰苯二甲酸酯、己二酸酯、環氧系高分子等的至少 1 種之脂肪酸酯系油作為合適例。

作為合成油的市售品，可列舉出光興產(股)製的「Linealene」系列、ANDEROL 製「FGC32」、「FGC46」、「FGC68」、花王(股)製的「Exceparl

TGO」，ADEKA(股)製的「ADK Cizer PN-7160」等。

【0062】於此等之中，從不易發生接著成分的塗布不均，提高接著性之觀點，較佳為三甘油脂肪酯、鄰苯二甲酸酯、己二酸酯，更佳為2-乙基己酸三甘油酯、己二酸酯。

【0063】將水系接著劑使用於油時，從使乳液安定化之觀點來看，作為構成水中油滴乳液(A)的成分，使用油，亦即油較佳為包含於水中油滴乳液(A)中。

水中油滴乳液(A)中的油之含量，相對於共軛二烯系橡膠100質量份，較佳為50質量份以上，更佳為70質量份以上，尤佳為100質量份以上，從接著性之觀點來看，較佳為900質量份以下，更佳為500質量份以下，尤佳為300質量份以下，尤更佳為200質量份以下。

【0064】

[油以外的其它成分]

作為油以外的其它成分，可舉出其它的聚合物(例如未改質液狀共軛二烯系橡膠)、酸、鹼、抗氧化劑、硬化劑、分散劑、顏料、染料、接著助劑、碳黑等。

水系接著劑含有油以外的其它成分時，其含量相對於100質量份的液狀共軛二烯系橡膠，較佳為10,000質量份以下，更佳為1,000質量份以下，尤佳為100質量份以下，尤更佳為50質量份以下。

【0065】本發明之水系接著劑較佳為不含有機溶劑，水系接著劑中的有機溶劑之具體含量較佳為小於

1.0質量%，更佳為小於0.9質量%，尤佳為小於0.7質量%，尤更佳為小於0.5質量%。若水系接著劑中的有機溶劑之含量小於前述上限值，則可減少對作業環境的負荷，同時用於形成接著層的操作可變簡便，生產性提升。

還有，水系接著劑中的有機溶劑之含量係意指藉由氣相層析法所測定的值，具體而言可藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0066】

＜水系接著劑之製造方法＞

本發明之水系接著劑之製造方法係沒有特別的限制，可藉由混合水中油滴乳液(A)與交聯劑的水溶液或水分散液(B)而獲得。

【0067】

＜水系接著劑之黏度＞

本發明之水系接著劑在25℃時的黏度較佳為0.1～30.0mPa・s，更佳為1.0～15.0mPa・s，尤佳為3.0～12.0mPa・s。若本發明之水系接著劑在25℃時的黏度為前述範圍內，則由於具有適度的黏度，故可使接著成分對纖維更均勻且有效率地附著。又，由於接著成分不易附著於製造設備，故可抑制製造設備的污染。

還有，水系接著劑之黏度係意指使用布魯克菲爾德型黏度計(B型黏度計)，在20℃測定之黏度。進行測定時的轉子及旋轉數係以接近滿刻度之方式適宜設定。

【0068】

[補強纖維]

本發明之補強纖維係附著本發明之水系接著劑者，具體而言在纖維表面之至少一部分具有藉由前述水系接著劑所構成的接著層。

依據本發明之補強纖維，由於在纖維表面之至少一部分設有以前述水系接著劑所構成的接著層，故不因硫化時的加熱而液狀橡膠被接著對象之彈性體所吸收，可牢固地接著纖維與彈性體。

還有，本發明中所謂「在纖維表面之至少一部分具有接著層」，就是指雖然纖維的全體可被接著層所覆蓋，但只要至少一部分被接著層所覆蓋即可，例如也可為接著成分作為膜或層存在之態樣。

【0069】本發明中，即使不含有害人體的甲醛及以甲醛為原料的樹脂，也可得到與橡膠的接著性優異之補強纖維。於本發明中，前述接著層假如含有以甲醛為原料的樹脂時，作為該樹脂，例如可舉出間苯二酚/甲醛樹脂、酚/甲醛樹脂、三聚氰胺/甲醛樹脂及此等的衍生物。於前述接著層中，含有前述甲醛成分時，其含量相對於100質量份的前述液狀共軛二烯系橡膠，較佳為10質量份以下，更佳為5質量份以下，尤佳為3質量份以下，尤更佳為1質量份以下，特佳為實質上不含。甲醛之含量係可藉由用甲苯等溶劑從補強纖維中萃取出接著層後，使用HPLC等進行測定。

【0070】

＜纖維＞

本發明之補強纖維中使用的纖維係沒有特別的限制，可使用親水性纖維或疏水性纖維。還有，本發明中所謂「纖維」，不僅是短纖維或長纖維，而且包含不織布、梭織物、針織物、毛氈及海綿等之形態。

【0071】作為親水性的合成纖維，可舉出以具有如羥基、羧基、磺酸基及胺基的親水性官能基及/或如醯胺鍵的親水性鍵之熱塑性樹脂所構成的合成纖維。

如此的熱塑性樹脂之具體例係可舉出聚乙烯醇系樹脂、聚醯胺系樹脂[聚醯胺 6、聚醯胺 66、聚醯胺 11、聚醯胺 12、聚醯胺 610、聚醯胺 612、聚醯胺 9C(由壬二胺與環己烷二甲酸所成之聚醯胺)等之脂肪族聚醯胺；聚醯胺 9T(由壬二胺與對苯二甲酸所成之聚醯胺)等之由芳香族二羧酸與脂肪族二胺所合成之半芳香族聚醯胺；聚對伸苯基對苯醯胺(poly(phenylene terephthalamide))等之由芳香族二羧酸與芳香族二胺所合成之全芳香族聚醯胺等]、聚丙烯醯胺系樹脂等。

於此等之中，較佳為聚乙烯醇系樹脂及聚醯胺系樹脂。親水性的合成纖維可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。又，此等之親水性的合成纖維係為了更提高親水性，可進一步施加後述的親水化處理。

【0072】作為親水性的天然纖維，可舉出牛皮紙漿等之木材紙漿或棉花紙漿、稻草紙漿等之非木材紙漿等的天然纖維素纖維。

作為親水性的再生纖維，可舉出嫘縈、萊賽爾(Lyocell)、銅氨絲(cupro)及虎木棉(polynosic)等之再生

纖維素纖維。

此等之天然纖維及再生纖維可各自單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。又，此等之親水性的天然纖維及再生纖維係為了更提高親水性，可進一步施加後述的親水化處理。

【0073】親水性纖維只要是至少表面具有親水性即可，例如可為將疏水性樹脂之表面進行親水化處理而得之纖維，或將疏水性樹脂設為芯部，且將鞘部設為親水性樹脂之芯鞘型複合纖維等。關於構成鞘部的親水性樹脂之例，引用親水性的合成纖維之記載。作為由疏水性樹脂所成之疏水性纖維，例如可舉出後述的疏水性纖維。

【0074】親水化處理只要是化學或物理地將親水性官能基賦予至纖維表面之處理，則沒有特別的限定，例如可用藉由含有異氰酸酯基、環氧基、羥基、胺基、醚基、醛基、羰基、羧基及胺甲酸酯基等的親水性官能基之化合物或其衍生物，修飾由後述疏水性樹脂所成的疏水性纖維之方法，或藉由電子射線照射將表面改質之方法等而進行。

【0075】本發明中亦可使用疏水性纖維。疏水性纖維一般由於在纖維表面不具有極性的官能基，故難以與橡膠牢固地接著 但如本發明般藉由在纖維表面設置接著層，即使為疏水性纖維也可與橡膠牢固地接著。

【0076】作為可用於本發明的疏水性纖維，例如可舉出聚乙烯及聚丙烯等之聚烯烴系纖維、聚對苯二甲酸

乙二酯等之聚酯系纖維及全芳香族聚酯系纖維等，於此等之中，從製造成本、強度、耐熱性及耐久性等優異來看，較佳為聚酯系纖維。

【0077】本發明中，前述纖維之中較佳為合成纖維及再生纖維，其中較佳為選自聚醯胺系纖維、聚乙烯醇系纖維、聚酯系纖維及再生纖維素系纖維的1種以上之纖維。

還有，本發明中，纖維可單獨使用1種，也可併用2種以上。

【0078】

＜補強纖維之物性＞

前述補強纖維係單紗纖度較佳為0.1dtex以上30dtex以下。單紗纖度亦可小於0.1dtex，但由於工業上製造困難，故較佳為0.1dtex以上。又，若單紗纖度為30dtex以下，則由於成為補強纖維時的纖維之表面積變大，故與橡膠的接著性提升。基於該觀點，本發明之補強纖維係單紗纖度更佳為0.3dtex以上，尤佳為0.5dtex以上，尤更佳為1dtex以上，而且更佳為20dtex以下，尤佳為15dtex以下，尤更佳為10dtex以下。本發明中，補強纖維較佳為複絲，特佳為滿足前述單紗纖度之範圍的複絲。

【0079】本發明之補強纖維的橡膠接著力較佳為20N/25.4mm以上，更佳為30N/25.4mm以上，尤佳為35N/25.4mm以上，尤更佳為40N/25.4mm以上，通常為200N/25.4mm以下。若補強纖維的橡膠接著力為前述下

限值以上，則可得到補強強度優異的梭織物、針織物及彈性體製品。

還有，補強纖維的橡膠接著力係可藉由實施例中記載之方法測定。

【0080】本發明之補強纖維係可以任意之形狀使用，但較佳為以在至少一部分包含該補強纖維的纖維簾線、梭織物、針織物等之形態使用，更佳為作為在至少一部分包含該補強纖維之梭織物或針織物使用。例如，如後述地可作為接著至橡膠的針織物使用。又，亦可作為埋入樹脂或水泥等中的補強纖維使用。

【0081】

[補強纖維之製造方法]

本發明之補強纖維之製造方法係沒有特別的限制，例如較佳為以依序具有下述步驟 I-1 及步驟 I-2 之方法來製造。

＜步驟 I-1：使水系接著劑附著於纖維的表面之步驟＞

步驟 I-1 中，使本發明之水系接著劑附著於纖維之方法係沒有特別的限制，例如可舉出藉由選自浸漬、輥塗、上油輥(oiling roller)、上油導件、噴嘴(噴霧)塗布及毛刷塗布等之 1 種以上進行。

【0082】前述水系接著劑之附著量，從提高補強纖維與橡膠的接著性之觀點來看，相對於作為原料使用的纖維 100 質量份，較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上，尤佳為 1 質量份以上，而且從製造成本與效果的平衡之觀點來看，較佳為 10 質量份以下，更佳

為 8 質量份以下，尤佳為 7 質量份以下。

還有，前述水系接著劑之附著量可藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0083】

＜步驟 I-2：將步驟 I-1 所得之附著有前述水系接著劑的纖維進行熱處理之步驟＞

步驟 I-2 中的熱處理較佳為在 100～200℃之處理溫度下，以 0.1 秒～2 分鐘之處理時間進行。由於水系接著劑中所含有的液狀共軛二烯系橡膠具有反應性多重鍵，故氧存在下的熱處理較佳為 240℃以下，更佳為 200℃以下。若熱處理的溫度為前述範圍內，則液狀共軛二烯系橡膠中的反應性多重鍵結量不減少，可提高接著力，再者亦抑制纖維之劣化，著色等之品質亦變良好。

【0084】

[彈性體製品]

本發明之彈性體製品只要是使用前述補強纖維者，則沒有特別的限定。其中，從前述補強纖維具有與橡膠的優異接著性來看，特佳為具有前述補強纖維與橡膠層之彈性體製品。前述彈性體製品所用之補強纖維，從橡膠的形態保持之觀點來看，較佳作為在至少一部分包含該補強纖維之梭織物或針織物使用，更佳作為積層有由在至少一部分包含該補強纖維之梭織物或針織物所成的補強層與橡膠層之積層體使用。

【0085】前述彈性體製品，例如可使用作為汽車用

輪胎等之輪胎、輸送帶、正時皮帶等之帶體(belt)、軟管及防振橡膠等之橡膠製品的構件，其中更佳為使用作為輪胎、帶體或軟管。

作為前述汽車用輪胎，例如可使用於帶體、胎體線、緩衝層、胎圈內帶等之由補強纖維與橡膠層的複合材料所成之各種構件。

作為前述軟管，可以目的為使用於各種用途中的各種流體之輸送，例如適合汽車用的流體輸送用軟管，特別地較佳為使用於汽車用的液體燃料用軟管、汽車用的煞車油軟管、建設機械或農業機械用的油壓軟管、送油軟管及冷媒用軟管，更佳為使用於汽車用的煞車油軟管。

【0086】前述彈性體製品較佳為使用前述補強纖維與在橡膠成分中摻合有一般橡膠業界所用的摻合劑之橡膠組成物，進行成形。

作為橡膠成分，並沒有特別的限定，例如可舉出NR(天然橡膠)、IR(聚異戊二烯橡膠)、BR(聚丁二烯橡膠)、SBR(苯乙烯-丁二烯橡膠)、NBR(腈橡膠)、EPM(乙烯-丙烯共聚物橡膠)、EPDM(乙烯-丙烯-非共軛二烯共聚物橡膠)、IIR(丁基橡膠)、鹵化丁基橡膠、CR(氯平橡膠)、CSM(氯磺化聚乙烯)、CPE(氯化聚乙烯橡膠)等。於此等之中，較宜使用 EPDM 橡膠、NR、SBR、NBR。此等橡膠成分可單獨使用 1 種，也可組合 2 種以上使用。於軟管用途中，較宜使用 EPDM 橡膠或 NBR。

【0087】前述橡膠組成物係除了前述橡膠成分之外，還可進一步含有填料。作為該填料，例如可舉出碳黑、矽石、黏土、雲母、碳酸鈣、氫氧化鎂、氫氧化鋁、硫酸鋇、氧化鈦、玻璃纖維、纖維狀填料、玻璃氣球等之無機填料；樹脂粒子、木粉及軟木粉等之有機填料等。藉由在橡膠組成物中含有如此的填料，可改善機械強度、耐熱性或耐候性等物性，調整硬度，增量橡膠。

從提高機械強度等之物性改善等之觀點來看，於前述填料之中，較佳為碳黑及矽石。

【0088】作為前述碳黑，例如可舉出爐黑、槽黑、熱碳黑、乙炔黑及科琴黑等。從交聯速度或機械強度提升之觀點來看，於此等碳黑之中，較佳為爐黑。

前述碳黑之平均粒徑較佳為5～100nm，更佳為5～80nm，尤佳為5～70nm。還有，前述碳黑之平均粒徑係可藉由穿透式電子顯微鏡測定粒子的直徑，算出其平均值而求得。

【0089】作為前述矽石，可舉出濕式矽石(含水矽酸)、乾式矽石(無水矽酸)、矽酸鈣、矽酸鋁等。於此等矽石之中，較佳為濕式矽石。

前述矽石之平均粒徑較佳為0.5～200nm，更佳為5～150nm，尤佳為10～100nm。

還有，前述矽石之平均粒徑係可藉由穿透式電子顯微鏡測定粒子之直徑，算出其平均值而求得。

【0090】於前述橡膠組成物中，相對於100質量份

的前述橡膠成分，前述填料之含量較佳為 20～150 質量份，更佳為 25～130 質量份，尤佳為 25～110 質量份。

又，作為前述填料，使用矽石及碳黑以外之填料時，其含量相對於 100 質量份的前述橡膠成分，較佳為 20～120 質量份，更佳為 20～90 質量份，尤佳為 20～80 質量份。

此等填料可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。

【0091】前述橡膠組成物係為了交聯前述橡膠成分，可進一步含有交聯劑。作為該交聯劑，例如可舉出硫、硫化合物、氧、有機過氧化物、酚樹脂、胺基樹脂、醌及醌二肟衍生物、鹵素化合物、醛化合物、醇化合物、環氧化合物、金屬鹵化物及有機金屬鹵化物及矽烷化合物等。此等交聯劑可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。從交聯物的力學物性之觀點來看，相對於 100 質量份的前述橡膠成分，前述交聯劑通常為 0.1～10 質量份，較佳為 0.5～10 質量份，更佳為 0.8～5 質量份被含有。

【0092】前述橡膠組成物例如含有硫、硫化合物等作為用於交聯(硫化)前述橡膠成分的交聯劑時，可進一步含有硫化促進劑。作為該硫化促進劑，例如可舉出胍系化合物、亞磺醯胺(sulfenamide)系化合物、噻唑系化合物、秋蘭姆系化合物、硫脲系化合物、二硫胺甲酸系化合物、醛-胺系化合物、醛-氨系化合物、咪唑啉系化合物及黃酸酯(xanthate)系化合物等。此等硫化促進劑可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。相對於 100 質量

份的前述橡膠成分，前述硫化促進劑通常 0.1～15 質量份，較佳 0.1～10 質量份被含有。

【0093】前述橡膠組成物例如含有硫、硫化合物等作為用於交聯(硫化)前述橡膠成分的交聯劑時，可進一步含有硫化助劑。作為該硫化助劑，例如可舉出硬脂酸等的脂肪酸、鋅華等的金屬氧化物、硬脂酸鋅等的脂肪酸金屬鹽。此等硫化助劑可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。相對於 100 質量份的前述橡膠成分，前述硫化助劑通常含有 0.1～15 質量份、較佳為含有 1～10 質量份。

【0094】前述橡膠組成物含有矽石作為填料時，較佳為進一步含有矽烷偶合劑。作為該矽烷偶合劑，例如可舉出硫醚系化合物、巰基系化合物、乙烯系化合物、胺基系化合物、環氧丙氧基系化合物、硝基系化合物、氯系化合物等。

此等矽烷偶合劑可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。相對於 100 質量份的矽石，前述矽烷偶合劑較佳為含有 0.1～30 質量份，更佳為含有 0.5～20 質量份，尤佳為含有 1～15 質量份。若矽烷偶合劑之含量為前述範圍內，則分散性、偶合效果、補強性升高。

【0095】前述橡膠組成物係在不妨礙本發明的效果之範圍內，以加工性、流動性等之改良為目的，視需要亦可含有矽油、芳烴油、TDAE(經處理的蒸餾芳香族萃取物，Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES(中度萃取溶劑合，Mild Extracted Solvates)、RAE(殘餘芳香

族萃取物，Residual Aromatic Extracts)、石蠟油、環烷烴油等之加工油、脂肪族烴樹脂、脂環族烴樹脂、C9系樹脂、松香系樹脂、香豆酮-茚樹脂系樹脂、酚系樹脂等之樹脂成分作為軟化劑。前述橡膠組成物含有上述加工油作為軟化劑時，其含量相對於100質量份的前述橡膠成分，較佳為少於50質量份。

【0096】前述橡膠組成物係在不妨礙本發明的效果之範圍內，以耐候性、耐熱性、耐氧化性等之提升為目的，視需要亦可含有防老化劑、蠟、抗氧化劑、滑劑、光安定劑、防焦劑、加工助劑、顏料或色素等之著色劑、阻燃劑、抗靜電劑、消光劑、防黏連劑、紫外線吸收劑、脫模劑、發泡劑、抗菌劑、防黴劑、香料等之添加劑。作為抗氧化劑，例如可舉出受阻酚系化合物、磷系化合物、內酯系化合物、羥基系化合物等。作為防老化劑，例如可舉出胺-酮系化合物、咪唑系化合物、胺系化合物、酚系化合物、硫系化合物及磷系化合物等。此等添加劑可單獨使用1種，也可併用2種以上。

【0097】作為前述彈性體製品之製造方法，例如可藉由將前述補強纖維埋設於未硫化的前述橡膠組成物中，硫化處理該橡膠組成物，使纖維與橡膠成分透過前述接著成分接著，得到彈性體製品。

【0098】作為前述汽車用的煞車油軟管，例如可舉出具有內側橡膠成分與外側橡膠成分，在內側橡膠成分與外橡膠成分之間具有由1層或2層的前述補強纖維所成之補強層者。

作為構成內側橡膠成分與外側橡膠成分的橡膠成分，可舉出前述者。其中，作為構成內側橡膠成分的橡膠成分，可舉出 EPDM、SBR 等，作為構成外側橡膠成分的橡膠成分，可舉出 EPDM、CR 等。前述補強層係可編織補強纖維而形成。

作為前述煞車油軟管之製造方法，在內側橡膠成分之外表面上，形成編織有前述補強纖維之補強層(第 1 補強層)。形成 2 層的補強層時，可在第 1 補強層之外表面上更形成中間橡膠層，在該中間橡膠成分之外表面上，形成編織有前述補強纖維之補強層(第 2 補強層)。而且，可藉由在補強層(第 1 補強層或第 2 補強層)之外表面上形成外側橡膠成分，進行硫化而製造。

硫化溫度係可按照煞車油軟管的各層之構成材料的種類等而適宜選擇，但從抑制橡膠與補強纖維之劣化，提高橡膠與補強纖維之接著力之觀點來看，較佳為 200℃以下。

[實施例]

【0099】以下，藉由實施例等更具體地說明本發明，惟本發明完全不受該實施例等所限定。

【0100】對於作為液狀共軛二烯系橡膠使用的液狀丙烯腈-丁二烯橡膠(1)(以下亦稱為「液狀 NBR(1)」；商品名「Hypro 1300X18 CTBNX」，源自丙烯腈的單體單元之含量約 21 莫耳%，HUNTSMAN 公司製)、液狀丙烯腈-丁二烯橡膠(2)(以下亦稱為「液狀 NBR(2)」；商品名「Hypro 1300X16 ATBN」，源自丙烯腈的單體單

元之含量約 18 莫耳%，HUNTSMAN 公司製)及液狀聚異戊二烯橡膠(以下亦稱為「液狀 IR」；商品名「LIR-410」，KURARAY(股)製)，進行下述各物性之測定。表 1 中顯示結果。

【0101】

＜重量平均分子量、數量平均分子量及分子量分布之測定方法＞

液狀共軛二烯系橡膠的 Mw、Mn 及 Mw/Mn 係藉由 GPC(凝膠滲透層析法)，作為標準聚苯乙烯換算值求出。測定裝置及條件係如以下。

- 裝置　　：東曹(股)製 GPC 裝置「GPC8020」
- 分離管柱　　：東曹(股)製「TSKgelG4000HXL」
- 檢測器　　：東曹(股)製「RI-8020」
- 洗提液　　：四氫呋喃
- 洗提液流量　：1.0ml/分鐘
- 樣品濃度　　：5mg/10ml
- 管柱溫度　　：40℃

【0102】

＜熔融黏度之測定方法＞

藉由布魯克菲爾德型黏度計(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)測定液狀共軛二烯系橡膠在 38℃時的熔融黏度。

【0103】

＜玻璃轉移溫度之測定方法＞

於鋁盤中採集 10mg 的液狀共軛二烯系橡膠，藉由示差掃描熱量測定(DSC)，在 10℃/分鐘的升溫速度條件下測定熱分析圖，將 DDSC 的峰頂之值當作玻璃轉移溫度。

【0104】

＜每 1 分子的平均氫鍵性官能基數＞

液狀共軛二烯系橡膠每 1 分子的平均氫鍵性官能基數，係從改質液狀共軛二烯系橡膠的氫鍵性官能基之當量(g/eq)與苯乙烯換算之數量平均分子量 Mn，由下述式算出。

每 1 分子的平均氫鍵性官能基數=[(數量平均分子量(Mn))/(苯乙烯單元的分子量)×(共軛二烯及視需要含有的共軛二烯以外之其它單體單元的平均分子量)]/(氫鍵性官能基的當量)

還有，氫鍵性官能基的當量之算出方法係可按照氫鍵性官能基的種類來適宜選擇。

【0105】馬來酸單甲酯改質液狀共軛二烯系橡膠的每 1 分子的平均氫鍵性官能基數之算出，係藉由求出馬來酸單甲酯改質液狀共軛二烯系橡膠的酸價，由該酸價算出氫鍵性官能基的當量(g/eq)而進行。

以甲醇 4 次洗淨(對於試料 1g 為 5mL)改質反應後的試料，去除抗氧化劑等的雜質後，將試料在 80℃減壓乾燥 12 小時。將 180mL 的甲苯、20mL 的乙醇添加且溶解於 3g 的改質反應後之試料後，以 0.1N 氫氧化鉀的乙醇溶液進行中和滴定，由下述式求出酸價。

酸價(mgKOH/g)=(A-B)×F×5.611/S

A：中和所需要之0.1N氫氧化鉀的乙醇溶液滴下量(mL)

B：不含試料的空白之0.1N氫氧化鉀的乙醇溶液滴下量(mL)

F：0.1N氫氧化鉀的乙醇溶液之力價

S：經秤量的試料之質量(g)

【0106】由酸價，藉由下述式算出馬來酸單甲酯改質液狀共軛二烯系橡膠每1g所含有之氫鍵性官能基的質量，更算出馬來酸單甲酯改質液狀共軛二烯系橡膠每1g所含有之官能基以外的質量(聚合物主鏈質量)。然後，由以下之式算出氫鍵性官能基的當量(g/eq)。

[每1g的氫鍵性官能基質量]=[酸價]/[56.11]×[氫鍵性官能基分子量]/1000

[每1g的聚合物主鏈質量]=1-[每1g的氫鍵性官能基質量]

[氫鍵性官能基的當量]=[每1g的聚合物主鏈質量]/([每1g的氫鍵性官能基質量]/[氫鍵性官能基分子量])

還有，液狀NBR(1)及液狀NBR(2)之每1分子的平均氫鍵性官能基數係不進行上述測定，而參照型錄值。

【0107】

[表 1]

液狀共軛二烯系橡膠	Mw ($\times 10^3$)	Mn ($\times 10^3$)	分子量分布 Mw/Mn	在38℃時的熔融黏度 (Pa・s)	玻璃轉移溫度 (℃)	氫鍵性官能基	每1分子的平均氫鍵性官能基數(個)
液狀 NBR(1)	4.6	3.4	1.4	250	-46	羧基	2.4
液狀 NBR(2)	4.9	3.8	1.3	145	-51	胺基	1.8
液狀 IR	32.4	28.0	1.2	430	-59	馬來酸單甲酯基	10.0

NBR 意指「丙烯腈-丁二烯橡膠」，IR 意指「異戊二烯橡膠」。

【0108】

＜乳液之調製＞

調製例 1：液狀 NBR(1)的乳液(A-1)之調製

對於 75g 的液狀 NBR(1)，添加 75g 作為油的己二酸酯(商品名「ADK Cizer PN-7160」，蒸氣壓 $=1\times10^{-7}$Pa 以下，ADEKA(股))，攪拌直到均勻地混合為止。

更添加 9g 的非離子界面活性劑(HLB 值=13.8，商品名「Adeka Tol TN100」，股份有限公司 ADEKA)，攪拌 5 分鐘。

接下來，邊攪拌邊一點一點地添加 341g 的 0.06mol/L 氫氧化鈉水溶液，而得到液狀 NBR 與油之混合物的乳液(A-1)。

【0109】

調製例 2：液狀 NBR(2)的乳液(A-2)之調製

對於 75g 的液狀 NBR(2)，添加 75g 作為油的己二酸酯(商品名「ADK Cizer PN-7160」，蒸氣壓 $=1\times10^{-7}$Pa 以下，ADEKA(股))，攪拌直到均勻地混合為止。

更添加 9g 的非離子界面活性劑(HLB 值=13.8，商品

名「Adeka Tol TN100」，股份有限公司 ADEKA)，攪拌5分鐘。

接下來，邊攪拌邊一點一點地添加 341g 的 0.06mol/L 氫氧化鈉水溶液，而得到液狀 NBR 與油之混合物的乳液(A-2)。

【0110】

調製例 3：液狀 IR 的乳液(A-3)之調製

對於 50g 的液狀 IR，添加 100g 作為油的 2-乙基己酸三甘油酯(商品名「Exceparl TGO」，蒸氣壓 $=1\times10^{-7}$Pa 以下，花王(股)製)，攪拌直到均勻地混合為止。

更添加 9g 的非離子界面活性劑(HLB 值=12.4，商品名「Adeka Tol PC-8」、股份有限公司 ADEKA)，攪拌 5 分鐘。

接下來，邊攪拌邊一點一點地添加 341g 的 0.06mol/L 氫氧化鈉水溶液，而得到液狀 NBR 與油之混合物的乳液(A-3)。

【0111】

調製例 4：液狀 IR 的乳液(A-4)之調製

對於 150g 的液狀 IR，添加 9g 的非離子界面活性劑(HLB 值=12.4、商品名「Adeka Tol PC-8」，ADEKA(股))，攪拌 5 分鐘。

接下來，邊攪拌邊一點一點地添加 341g 的 0.06mol/L 氫氧化鈉水溶液，而得到液狀 NBR 與油之混合物的乳液(A-4)。

【0112】

＜實施例 1＞

以成為表 2 中記載之組成的方式調製交聯劑(B)，將其與以前述方法調製的乳液(A-1)混合而調製水系接著劑。

其次，於所得之水系接著劑中浸漬聚乙烯醇(PVA)纖維(商品名「Kuralon 1239」，總纖度 1330dtex、單紗纖度 6.65dtex，KURARAY(股))後，以輥榨液。

然後，藉由將所得之纖維在 115℃乾燥處理 30 秒，更在 150℃熱處理 30 秒，進行捲取，而製作具有以水系接著劑構成的接著層之 PVA 纖維(在纖維的表面上構成有接著層之 PVA 纖維)，以撚數 80T/m 撚轉而製作補強纖維(纖維簾線)。

【0113】使用明成化學工業(股)製的「Mekanate SU-268A」作為異氰酸酯樹脂，使用 Nagase chemteX(股)製的「Denacol EX-512」作為環氧樹脂。

【0114】對於實施例 1 所得之水系接著劑，用以下方法測定有機溶劑之含量及在 25℃時的黏度。還有，對於後述實施例 2、3、5、7、8 及比較例 1、2 所得之水系接著劑，亦同樣地進行測定。表 2 中顯示結果。

【0115】

[水系接著劑中的有機溶劑之含量]

水系接著劑中的有機溶劑含量係藉由氣相層析法(島津製作所(股)製，GC-14B；管柱：化學品檢查協會製，G-100)進行分析。

【0116】

[在 25℃時的水系接著劑之黏度]

所得之水系接著劑在 25℃時的黏度係使用布魯克菲爾德型黏度計(B 型黏度計)進行測定。進行測定時的轉子及旋轉數係以接近滿刻度之方式設定。表 2 中顯示結果。

【0117】

＜實施例 2～6 及比較例 1～3＞

除了依照表 2 之記載變更水系接著劑之組成以外，以與實施例 1 同樣之方法製作補強纖維。

還有，比較例 3 係不使用界面活性劑(不調製水中油滴乳液(A))，以成為如表 2 記載之摻合的方式調製水系接著劑。

【0118】

＜實施例 7 及 8＞

除了使用聚醯胺纖維之尼龍 6 纖維(總纖度 1400dtex，單紗纖度 6.86dtex)或聚酯系纖維之 PET 纖維(纖度 1440dtex，單紗纖度 7.20dtex)代替 PVA 纖維以外，以與實施例 4 同樣之方法製作補強纖維。

【0119】[表 2]

		水系接著劑之摻合(質量份)										在25℃時的水系接著劑之黏度[mPa・s]	有機溶劑之含量[質量%]
		水中油滴乳液(A)						交聯劑的水溶液或水分散液(B)					
		水中油滴乳液(A)之種類	水	液狀共軛二烯系橡膠		油		界面活性劑					
				液狀 NBR	液狀 IR	己二酸酯	2-乙基己酸三甘油酯	非離子界面活性劑	水	異氰酸酯樹脂	環氧樹脂		
實施例	1	A-1	6.18	1.25	-	1.25	-	0.15	88.68	1.79	0.70	9.1	0.60
	2	A-1	9.89	2.00	-	2.00	-	0.24	84.87	0.72	0.28	13.5	0.24
	3	A-1	2.47	0.50	-	0.50	-	0.06	92.48	2.87	1.12	8.9	0.96
	4	A-2	6.18	1.25	-	1.25	-	0.15	88.68	1.79	0.70	-	0.60
	5	A-3	11.39	-	1.33	-	2.67	0.24	83.38	0.72	0.28	11.3	0.24
	6	A-4	11.39	-	4.00	-	-	0.24	83.38	0.72	0.28	-	0.24
	7	A-3	11.39	-	1.33	-	2.67	0.24	83.38	0.72	0.28	11.3	0.24
	8	A-3	11.39	-	1.33	-	2.67	0.24	83.38	0.72	0.28	11.3	0.24
比較例	1	A-1	12.37	2.50	-	2.50	-	0.30	82.33	-	-	16.4	0.00
	2	A-3	12.37	-	1.67	-	3.33	0.30	82.33	-	-	12.8	0.00
	3	-	2.53	0.50	-	0.50	-	0.00	92.48	2.87	1.12	-	0.96

【0120】

＜水系接著劑相對於纖維100質量份之附著量(質量份)＞

將賦予水系接著劑之前的纖維，以預先決定的長度進行取樣，測定在105℃處理4小時後之質量。

其次，將經水系接著劑處理後的纖維，以同樣長度進行取樣，測定同樣地在105℃處理4小時後之質量。

水系接著劑相對於纖維100質量份之附著量係作為[處理後的質量－處理前的質量]×100/[處理前的質量]算出。

還有，表2中，水系接著劑中的各成分之含量(質量%)係從接著成分中的固體成分質量比來算出。

【0121】

＜橡膠接著力之測定＞

對於實施例1～8及比較例1～3所得之補強纖維，用下述方法作成評價用薄片，接著測定使補強纖維從橡膠T型剝離時所需要之力(N/25.4mm)，作為橡膠接著力評價。表3中顯示結果。

橡膠接著力的評價結果為數值愈大，表示補強纖維與橡膠的接著力愈大。還有，評價用薄片係如下述地製作。

【0122】

・評價用薄片之製作

將前述實施例1～3、6及比較例1、3所製作之補強纖維，以補強纖維彼此不重疊之方式，以竹簾狀在遮蔽膠帶上並排固定後，疊合其與另外使用NBR(JSR股份

有限公司製「JSR N230S」)且依照下述摻合組成所調製之以 NBR 為主成分的未硫化橡膠組成物(以下亦稱為「NBR 未硫化橡膠」)(寬度 25.4mm、長度 240mm)(補強纖維與 NBR 未硫化橡膠之疊合部分的長度為 190mm)。接著，於 150℃、壓力 20kg/cm^2 之條件下，藉由加壓硫化 30 分鐘而製作評價用薄片。

還有，實施例 4、5、7、8 及比較例 2 係除了使用 NR/SBR 未硫化橡膠代替 NBR 未硫化橡膠以外，藉由與實施例 1 同樣之方法作成評價用薄片。

【0123】

(NBR 未硫化橡膠之摻合組成)

NBR	：100 質量份
填料(碳黑)	：70 質量份
軟化劑(己二酸醚酯系)	：20 質量份
交聯劑(硫磺粉)	：0.7 質量份
硫化助劑(氧化鋅、硬脂酸)	：5 質量份
硫化促進劑(亞磺醯胺系、噻唑系)	：3.0 質量份
無機系添加物(高嶺土黏土、碳酸鈣)	：21 質量份

【0124】

(NR/SBR 未硫化橡膠之摻合組成)

NR	：50 質量份
SBR	：50 質量份
填料(碳黑)	：45 質量份
軟化劑(石蠟系加工油)	：5 質量份
交聯劑(硫磺粉)	：2.4 質量份

硫化助劑(鋅華2種、硬脂酸)　：7質量份

硫化促進劑(噻唑系、秋蘭姆系)：2.0質量份

【0125】

＜步驟污染性＞

於實施例1～8及比較例1～3中，將混合液以如各例之記載賦予至各纖維，捲取5kg份量的補強纖維後，用下述評價基準判定補強纖維通過的保持輥之污染程度(黏搭(gum-up))。

・基準

G(good)：沒有因黏搭所造成的輥污染或污染少，在製紗操作性上無問題。

N(normal)：雖然看到因黏搭所造成的輥污染，但是在製紗操作性無大的問題。

B(bad)：因黏搭所造成的輥污染係顯著，在製紗時單紗脫落，有捲附，在製紗操作性上有問題。

【0126】[表 3]

		水系接著劑之特徵			纖維之種類	水系接著劑之附著量[質量份](＊1)	橡膠之種類	評價	
		水中油滴乳液(A)之種類	界面活性劑	交聯劑				接著力[N/25.4mm]	步驟污染
實施例	1	A-1	含有	含有	PVA	2.0	NBR	36	G
	2	A-1			PVA	2.1	NBR	33	G
	3	A-1			PVA	1.9	NBR	36	N
	4	A-2			PVA	2.1	NR/SBR	40	G
	5	A-3			PVA	2.3	NR/SBR	48	N
	6	A-4			PVA	2.0	NBR	36	G
	7	A-3			尼龍 6	2.2	NR/SBR	50	G
	8	A-3			PET	2.1	NR/SBR	31	G
比較例	1	A-1	含有	不含有	PVA	2.0	NBR	14	G
	2	A-3			PVA	1.9	NR/SBR	9	G
	3	-	不含有	含有	PVA	3.7	NBR	16	B

＊1：水系接著劑對纖維 100 質量份之附著量[質量份]

【0127】由實施例及比較例之結果可明顯得知，依照本發明，可得到纖維與橡膠的接著性優異之水系接著劑。又，特別地依照本發明，即使不使用間苯二酚、甲醛，也可牢固地接著纖維與橡膠。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種用於接著纖維與彈性體之水系接著劑，其特徵為包含：含有液狀共軛二烯系橡膠及界面活性劑之水中油滴乳液(A)、與交聯劑的水溶液或水分散液(B)。

【請求項 2】如請求項 1 之水系接著劑，其中該液狀共軛二烯系橡膠在 38℃測定的熔融黏度為 4,000Pa・s 以下。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之水系接著劑，其進一步包含在 20℃時的蒸氣壓為 10Pa 以下之油。

【請求項 4】如請求項 3 之水系接著劑，其中該油係包含於該水中油滴乳液(A)中。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之水系接著劑，其中該交聯劑係選自環氧樹脂及異氰酸酯樹脂的至少 1 種。

【請求項 6】如請求項 1 至 5 中任一項之水系接著劑，其中該水系接著劑中的有機溶劑之含量小於 1.0 質量%。

【請求項 7】一種補強纖維，其係使如請求項 1 至 6 中任一項之水系接著劑附著於纖維而成者。

【請求項 8】如請求項 7 之補強纖維，其中該纖維係選自聚醯胺系纖維、聚乙烯醇系纖維、聚酯系纖維及再生纖維素系纖維的至少 1 種纖維。

【請求項 9】如請求項 7 或 8 之補強纖維，其中相對於作為原料使用的纖維 100 質量份，附著於該纖維的該水

系接著劑之量為 0.01～10 質量份。

【請求項 10】一種彈性體製品，其使用如請求項 7 至 9 中任一項之補強纖維。

【請求項 11】如請求項 10 之彈性體製品，其中該彈性體製品為輪胎、帶體(belt)或軟管。