

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-535268
(P2020-535268A)

(43) 公表日 令和2年12月3日(2020.12.3)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09J 161/06 (2006.01)	C09J 161/06	3D131
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	4J033
C09J 11/08 (2006.01)	C09J 11/08	4J040
C08G 8/00 (2006.01)	C08G 8/00	C
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-517416 (P2020-517416)	(71) 出願人	514326694 コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ スマント ミュラン 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
(86) (22) 出願日	平成30年9月21日 (2018.9.21)	(74) 代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(85) 翻訳文提出日	令和2年3月26日 (2020.3.26)	(74) 代理人	100103610 弁理士 ▲吉▼田 和彦
(86) 國際出願番号	PCT/FR2018/052308	(74) 代理人	100109070 弁理士 須田 洋之
(87) 國際公開番号	W02019/063913	(74) 代理人	100119013 弁理士 山崎 一夫
(87) 國際公開日	平成31年4月4日 (2019.4.4)		
(31) 優先権主張番号	1759099		
(32) 優先日	平成29年9月29日 (2017.9.29)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸塩および熱硬化性樹脂を含む接着剤組成物

(57) 【要約】

本発明は、下記の成分を含む接着剤組成物に関する： - リン酸ナトリウム、リン酸カリウムおよびこれらのリン酸塩の混合物から選択される少なくとも 1 種のリン酸塩、および - 下記の成分をベースとする少なくとも 1 種の樹脂：下記の成分から選択される少なくとも 1 種の化合物A1：少なくとも 2 個の官能基を含み、これらの官能基の一方はヒドロキシメチル官能基であり、他方はアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である化合物A11、または少なくとも 1 個のアルデヒド官能基を含む化合物A12、または化合物A11と化合物A12の混合物；および少なくとも 1 種のフェノールA21。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の成分を含むことを特徴とする接着剤組成物：

- リン酸ナトリウム、リン酸カリウムおよびこれらのリン酸塩の混合物から選択されるリン酸塩、および

- 下記の成分をベースとする少なくとも1種の樹脂：

・下記の成分から選択される少なくとも1種の化合物A1：

○ 少なくとも2個の官能基を含み、これらの官能基の一方はヒドロキシメチル官能基であり、他方はアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である化合物A11、または

○ 少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む化合物A12、または

○ 化合物A11と化合物A12の混合物、および

・少なくとも1種のフェノールA21。

10

【請求項 2】

前記接着剤組成物の含水量が70質量%と95質量%の間、好ましくは75質量%と90質量%の間である、請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項 3】

前記リン酸塩がリン酸ナトリウムである、請求項1または2記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

前記組成物のpHが厳密に7よりも大きく、好ましくは8～14、より好ましくは9～12である、請求項1～3のいずれか1項記載の接着剤組成物。

20

【請求項 5】

化合物A12が、少なくとも1個のアルデヒド官能基を担持する少なくとも1個の芳香核を含む、請求項1～4のいずれか1項記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

化合物A12の芳香核が2個のアルデヒド官能基を担持する、請求項5記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

化合物A12が、1,2-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1,3-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、2-ヒドロキシベンゼン-1,3,5-トリカルボアルデヒ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5記載の接着剤組成物。

30

【請求項 8】

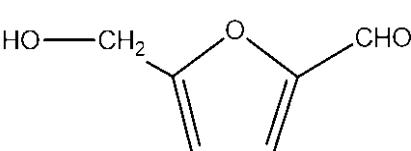
化合物A11が、少なくとも2個の官能基を担持する少なくとも1個の芳香核を含み、これらの官能基の一方はヒドロキシメチル官能基であり、他方はアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である芳香族化合物である、請求項1～7のいずれか1項記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

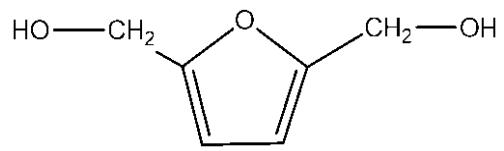
化合物A11が、一般式(I1'a1)または(I1'a2)に対応する、請求項8記載の接着剤組成物：

40

【化1】



(I1'a1)



(I1'a2)

【請求項 10】

前記フェノールA21が下記の成分から選択される、請求項1～9のいずれか1項記載の接着剤組成物：

50

○少なくとも 2 個のヒドロキシル官能基を互いに對してメタ位置に担持し、少なくとも 1 個の前記ヒドロキシル官能基の 2 つのオルト位置は置換されていない少なくとも 1 個の芳香核を含む芳香族ポリフェノール A2

○単一のヒドロキシル官能基を担持する少なくとも 1 個の 6 員芳香核を含む芳香族モノフェノール A2'、

- 前記ヒドロキシル官能基の 2 つのオルト位置は置換されていないか、または

- 前記ヒドロキシル官能基の少なくとも 1 つのオルト位置およびパラ位置は置換されていない

○ A2 と A2' の混合物。

【請求項 1 1】

少なくとも 1 種のエラストマーのラテックスを含み、好ましくは不飽和である、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項記載の接着剤組成物。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項記載の接着剤組成物をベースとする接着剤層で被覆されていることを特徴とする被覆導電性要素。

【請求項 1 3】

導電性要素を被覆するための、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項記載の接着剤組成物の使用。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 記載の導電性要素を含むことを特徴とするタイヤ(1)。

【請求項 1 5】

請求項 1 2 記載の被覆導電性要素を含むことを特徴とするベルト(P)。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

本発明の分野は、導電性要素および接着剤組成物または「接着剤」の分野であり、そのような導電性要素を、エラストマー半成品または半製品において、或いはタイヤまたはベルトの分野においても通常使用するもののようなエラストマーマトリックスに接着させることを意図する分野である。

本発明は、より詳細には、少なくとも 1 種のリン酸塩および樹脂をベースとする接着剤組成物、導電性要素のコーティングのためのこの接着剤組成物の使用、これらの導電性要素の被覆方法、上記接着剤組成物をベースとする接着剤層で被覆された導電性要素で補強されたエラストマー複合体、およびそのようなエラストマー複合体で補強されたタイヤまたはベルトに関する。

【0 0 0 2】

1 本以上のスチールワイヤーを備えるタイヤ用のスチールワイヤー要素は従来技術において知られている。

これらのスチールワイヤーをエラストマーマトリックスに接着させるための第 1 の解決策は、例えば EP 2 006 341 号に記載されているように、「RFL」(レゾルシノール・ホルムアルデヒドラテックス)の名前で知られる接着剤を使用することである。これらの RFL 接着剤は、周知の通り、レゾルシノールとホルムアルデヒドの縮合によって得られる熱硬化性フェノール樹脂、および水溶液中の 1 種以上のジエンエラストマーラテックスを含む。

EP 2 006 341 号の RFL 接着剤は、被覆されたスチールワイヤー(1 本以上)のエラストマーマトリックスへの良好な接着をこれらのワイヤーが表面処理されることなく、つまり金属コーティング、たとえば真鍮の層を存在させずに確実にする。しかしながら、RFL 接着剤には、ハロゲン化ポリマーと金属酸化物の使用が必要である。さらに、この RFL 接着剤は、アクリルゴム組成物を含むエラストマーマトリックスの使用を必要とするため、エラストマーマトリックスだけで満足な接着ができない。

【0 0 0 3】

これらのスチールワイヤーをエラストマーマトリックスに接着するための第 2 の解決策

10

20

30

40

50

は、スチールワイヤーを真鍮の層で被覆することである。この第2の解決策は、最も広く普及している最も効率的な産業用解決策である。タイヤが硬化すると、真鍮とエラストマーマトリックスの反応から生じる酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫化銅を含む接着界面が形成される。そのような界面と対応する物理化学的メカニズムは、論文「スチールコードへのゴムの接着のメカニズムと理論 - 概要」、W. J. Van Ooij、Rubber Chemistry and Technology、421-456、Vol. 57に特に記載されている。

しかしながら、特に硫化銅および硫化亜鉛の形成には、6 phrと12phrの間の高含有量の分子イオウを含む架橋系を含むエラストマー組成物をベースとするエラストマーマトリックスを用い得ることが必要である。しかしながら、分子イオウ含有量が高いため、そのようなエラストマーマトリックスは、室温でのエラストマー組成物の予備加硫のリスクのために、貯蔵期間が制限されている。とりわけ、硫化銅および硫化亜鉛を含むそのような接着界面は、時間とともに劣化し、それによりワイヤーとエラストマーマトリックス間の接着力が低下する。

【0004】

したがって、エラストマー物品の設計者、特にタイヤの製造業者は、現在、金属ワイヤー要素をエラストマーマトリックスに永久的に接着させることを可能にする新しい単純な接着剤系を見出す目的を有し、これらは必ずしもアクリルゴム組成物をベースとしているわけではなく、ハロゲン化ポリマーと金属酸化物と組合せて接着剤を使用することもない。

この接着力は、最初、即ち、硬化後の冷却後、比較的高いことが望ましく、この接着力は持続する、即ちかなりの時間をかけて劣化しないことが望ましい。

その研究中に、本出願人は、上記の目的を満たすことを可能にする接着剤組成物を発見した。

【0005】

したがって、本発明の第1の主題は、下記を含む接着剤組成物である：

- リン酸ナトリウム、リン酸カリウムおよびこれらのリン酸塩の混合物から選択されるリン酸塩、および

- 下記の成分をベースとする少なくとも1種の樹脂：

・下記の成分から選択される少なくとも1種の化合物A1：

○ 少なくとも2個の官能基を含み、これらの官能基の一方はヒドロキシメチル官能基であり、他方はアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である化合物A11、または

○ 少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む化合物A12、または

○ 化合物A11と化合物A12の混合物、

・少なくとも1種のフェノールA21。

したがって、本出願人は、上記リン酸塩が上記導電性要素の表面に不動態化層を作成することを可能にし、この不動態化層が最初に上記導電性要素とエラストマーマトリックスの間の良好な初期接着を可能にし、次に時間とともに良好なレベルの接着を維持することを可能にし、したがってその接着を長続きさせるが、しかしハロゲン化ポリマーと金属酸化物の特定のエラストマーのマトリックスを使用することなく達成されることを提唱する。

さらにまた、上記リン酸塩は、不動態化層の形成に関与することに加えて、緩衝効果を有し、上記接着剤組成物のpHを安定させることを可能にする。

【0006】

本発明のもう1つの主題は、上記で定義された接着剤組成物をベースとする接着剤層で被覆された導電性要素に関する。

「導電性要素」という用語は、その要素が導電性であることを意味する。したがって、好ましい実施態様において、導電性物体は金属であり得る。

本発明は、また、導電性要素を被覆するための上記で定義された接着剤組成物の使用に関する。

本発明は、また、少なくとも 1 種の導電性要素を被覆する方法であって、上記導電性要素が上記で定義された接着剤組成物をベースとする接着剤層で被覆される上記方法に関する。

本発明は、また、被覆導電性要素が埋込まれたエラストマーマトリックスを含む、上記で定義された少なくとも 1 種の被覆導電性要素で補強したエラストマー複合体に関する。

本発明は、また、上記で定義された導電性要素または上記で定義されたエラストマー複合体を含むタイヤに関する。

本発明は、また、上記で定義された導電性要素または上記で定義されたエラストマー複合体を含むベルトに関する。

本発明に従う接着剤組成物は、本発明に従う複合体、したがってそれらを含むタイヤまたはベルトの寿命の相当の延長を可能にする。

【0007】

「対象物を直接被覆する層」という用語は、他の対象物、特に別の層が 2 つの間に介在することなく、その層がその対象物と接触していることを意味する。

「phr」という用語は、エラストマー 100 部あたりの質量部を意味する。

さらにまた、「a と b の間」という表現により示される値の範囲は、いずれも、「a」よりも大きく「b」よりも小さいまでに及ぶ値の範囲を示し(すなわち、a と b の限界値は除外される)、一方「a ~ b」という表現により示される値の範囲は、「a」から「b」までに至る値の範囲を意味する(すなわち、厳格な限界値 a および b を含む)。

本発明との関係においては、本明細書で説明されるカーボンベース製品は、化石または生物由来を起源としてもよい。後の場合において、それらはバイオマスに部分的または完全に由来してもよく、バイオマス由来の再生可能な出発材料から得られてもよい。

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して容易に理解されるであろう。

本明細書において、特に明確に示さない限り、示される百分率(%)は全て質量 % である。

「エラストマー組成物」という用語は、少なくとも 1 種のエラストマー(または等しくはゴム)および少なくとも 1 種の他の成分を含む組成物を意味する。

「ジエン」エラストマー(または等しくはゴム)という用語は、ジエンモノマー(1 種以上)(即ち、2 個の共役または非共役炭素 - 炭素二重結合を担持するモノマー)に少なくとも部分的に由来する(即ち、ホモポリマーまたはコポリマー)を意味する。「イソプレンエラストマー」という用語は、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のエラストマーの混合物からなる群から選択されるジエンエラストマーを意味する。

【0008】

「エラストマーマトリックス」という用語は、エラストマー挙動を有するマトリックスを意味する。

「互いに対してもタメ位置」という用語は、芳香核の他の単一の炭素によって互いに分離された芳香核の炭素がヒドロキシル官能基を担持していることを意味する。

「官能基のオルト位置にある」という用語は、その官能基を担持する芳香核の炭素に直接隣接する芳香核の炭素が占める位置を意味する。

核の「員」という用語は、その核の骨格を構成する原子を意味する。したがって、例えば、ベンゼン核は 6 員を含み、各員は炭素原子からなる。もう 1 つの例では、フラン核は 5 員を含み、4 員はそれぞれ炭素原子からなり、残りの員は酸素原子からなる。

「CHO」はアルデヒド官能基を示す。

「CH₂OH」はヒドロキシメチル官能基を示す。

「芳香族ポリフェノール」という用語は、1 個を超えるヒドロキシル官能基を担持する少なくとも 1 個のベンゼン核を含む芳香族化合物を意味する。

「ベースとする樹脂」という用語は、その樹脂には上記で定義されたこの樹脂に使用される様々なベース構成成分の混合物および/または反応生成物が含まれ、この樹脂がその

10

20

30

40

50

樹脂をベースとする構成成分だけをベースとすることを意味するものとして理解すべきである。したがって、ベース構成成分は、その樹脂の最終縮合中に一緒に反応することを意図した試薬であり、これらのベース構成成分を形成するために一緒に反応することを意図した試薬ではない。

【0009】

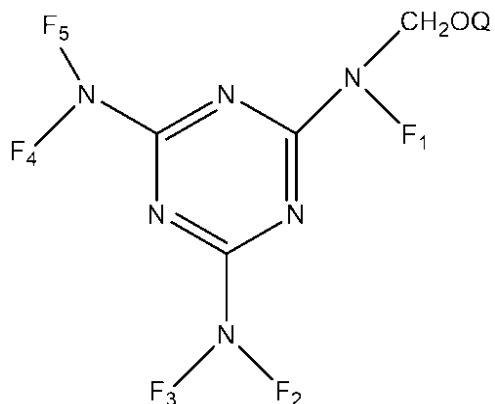
したがって、本発明によれば、ベース構成成分は、少なくとも1種の化合物A1および少なくとも1種のフェノールA21を含む。1つの実施態様において、ベース構成成分は、化合物A1とフェノールA21と異なる他の追加成分を含むことができる。もう1つの実施態様において、ベース構成成分は少なくとも1種の化合物A1および少なくとも1種のフェノールA21から構成される。

ベース構成成分が他の追加の構成成分を含む実施態様においては、好ましくは、これらの他の追加の構成成分はホルムアルデヒドを含まず且つ/またはヘキサメチレンテトラミン(HMT)、ヘキサメトキシメチルメラミン(H3M)、ヘキサエトキシメチルメラミン、塩化ラウリルオキシメチルピリジニウム、塩化エトキシメチルピリジニウム、ホルムアルデヒドトリオキサンのヘキサメトキシメチルメラミンのポリマー、ヘキサキス(メトキシメチル)メラミン、N,N',N''-トリメチル-N,N',N''-トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、N-メチロールメラミン、N,N'-ジメチロールメラミン、N,N',N''-トリス(メトキシメチル)メラミン、N,N',N''-トリブチル-N,N',N''-トリメチロールメラミンからなる群から選ばれるメチレン供与体を含まない。これらの他の追加の構成成分は、より有利には、ホルムアルデヒドを含まず、この段落に記載されるメチレン供与体も含まない。

【0010】

ベース構成成分が他の追加構成成分を含む実施態様においては、より好ましくは、これらの他の追加構成成分はホルムアルデヒドを含まず且つ/またはヘキサメチレンテトラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、塩化ラウリルオキシメチルピリジニウム、塩化エトキシメチルピリジニウム、トリオキサンヘキサメトキシメチルメラミンおよび一般式に対応するN-置換オキシメチルメラミンからなる群から選ばれるメチレン供与体を含まない：

【化1】



(式中、Qは、1~8個の炭素原子を含有するアルキル基を示し；F₁、F₂、F₃、F₄およびF₅は、互いに独立して、水素原子、1~8個の炭素原子を含有するアルキル基、-CH₂OQ基およびそれらの縮合生成物からなる群から選ばれる)。

これらの他の追加の構成成分は、より有利には、ホルムアルデヒドを含まず且つこの段落に記載のメチレン供与体を含まない。

【0011】

ベース構成成分が他の追加の構成成分を含む実施態様においては、これらの他の追加の構成成分は、さらに好ましくは、ホルムアルデヒドを含まず且つ/またはメチレン供与体を含まない。これらの他の追加の構成成分は、より有利には、ホルムアルデヒドを含まず且つメチレン供与体を含まない。

「ホルムアルデヒドを含まないかまたはメチレン供与体を含まない」という用語は、ベ

ース構成成分中の化合物A1(1種以上)の総質量に対して、ホルムアルデヒドまたは上記の群に属するメチレン供与体(1種以上)の総質量含有量が10%以下、好ましくは5%以下、好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下であることを意味する。

「ホルムアルデヒドを含まないかまたはメチレン供与体を含まない」という用語は、ベース構成成分中の化合物A1(1種以上)の総質量に対して、ホルムアルデヒドとメチレン供与体(1種以上)の総質量含有量が10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下であることを意味する。

「ベースとする接着剤層」という用語は、勿論、接着剤層を形成するために使用される様々なベース構成成分、ここでは接着剤組成物のベース構成成分の混合物および/または反応生成物を含む接着剤層を意味するものとして理解すべきであり、接着剤組成物の一部は、接着剤層、金属補強要素または完成品または複合体の製造の様々な段階の間に、特に硬化工程の間に、少なくとも部分的に、互いにまたはそれらの直近の化学環境物と反応することを意図することができるかまたは反応することができる。

「接着剤組成物または接着剤化合物の固体分含有量」という用語は、乾燥前の接着剤組成物のg単位の質量に対する、乾燥後に得られるg単位の接着剤組成物または化合物の質量を意味する。固体分含有量は、標準NF EN 827(2006年3月)に従って測定される。

【0012】

本発明に従う接着剤組成物

したがって、上記接着剤組成物は、少なくとも1種の(即ち、1種以上の)リン酸塩および少なくとも1種の(即ち、1種以上の)樹脂を含み、この樹脂は、少なくとも1種の(即ち、1種以上の)化合物A1(この化合物A1は下記の成分から選択される)：

○ 少なくとも2個の官能基を含み、これらの官能基の一方はヒドロキシメチル官能基であり、他方はアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である化合物A11、または

○ 少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む化合物A12、または

○ 化合物A11と化合物A12の混合物；および

少なくとも1種の(すなわち1種以上の)フェノールA21(この構成成分はその後に説明する)

をベースとする。

したがって、1つの好ましい実施態様において、上記接着剤組成物は、少なくとも1種の(即ち、1種以上の)リン酸塩および少なくとも1種の(即ち、1種以上の)樹脂を含み；この樹脂は、少なくとも1種の(即ち、1種以上の)化合物A11および少なくとも1種の(即ち、1種以上の)フェノールA21をベースとする。

したがって、もう1つの好ましい実施態様において、上記接着剤組成物は、少なくとも1種の(即ち、1種以上の)リン酸塩および少なくとも1種の(即ち、1種以上の)樹脂を含み；この樹脂は、少なくとも1種の(即ち、1種以上の)化合物A12および少なくとも1種の(即ち、1種以上の)フェノールA21をベースとする。

したがって、さらにもう1つの実施態様において、上記接着剤組成物は、少なくとも1種の(即ち、1種以上の)リン酸塩および少なくとも1種の(即ち、1種以上の)樹脂を含み；この樹脂は、少なくとも1種の(すなわち1種以上の)化合物A11および少なくとも1種の(すなわち1種以上の)化合物A12および少なくとも1種の(すなわち1種以上の)フェノールA21をベースとする。

【0013】

上記接着剤組成物は、非常に好ましくは、水性である。「水性」という用語は、上記接着剤組成物の含水量が50質量%以上であることを意味する。溶媒として水を使用することにより、上記接着剤組成物は、工業的条件下低コストで容易に使用可能になる。

接着剤組成物の含水量は、有利には70質量%と95質量%の間、好ましくは75質量%と90質量%の間である。

上記接着剤組成物の固体分含有量は、5質量%と30質量%の間、好ましくは10質量%と25質量%の間である。

上記接着剤組成物は、有利には5質量%と60質量%、好ましくは10質量%と30質量%の

間の熱硬化性樹脂とラテックスの固形分含有量を有する。

「上記熱硬化性樹脂とラテックスの固形分含有量」という用語は、乾燥前の上記水性接着剤組成物の質量に対する上記水性接着剤組成物の乾燥後に得られる上記熱硬化性樹脂と上記ラテックスの質量の比率を意味する。

上記水性接着剤組成物中の上記エラストマーラテックスの(1種以上の)固形分含有量は、3.0% ~ 29.0%、好ましくは11.0% ~ 24.0%、より好ましくは13.0% ~ 21.0%の範囲である。

樹脂の固形分含有量のラテックスの固形分含有量に対する質量比は、好ましくは0.1と2.0の間である。

上記接着剤組成物のpHは、有利には、塩基性であり、すなわち、厳密には7よりも高いため、第1に水溶液中でフェノキシドを得、第2にラテックスの安定化を促進する。

pHは、好ましくは8 ~ 14、より好ましくは9 ~ 12の範囲である。このpHは、AFNOR 標準NF T 90-008: 水質 - pHの決定に従って、標準条件下、即ち、大気圧で23 ± 2 で測定される。Mettler-Toledo Inlab 413の電極をその溶液に浸し、2分後に表示される値を記録する。

上記接着剤組成物は、好ましくは、上記接着剤組成物を安定化するアニオン性界面活性剤を含む。

【0014】

リン酸塩

上記接着剤組成物の必須成分は、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムおよびこれらのリン酸塩の混合物から選択されるリン酸塩である。

リン酸ナトリウムは、固体形態で式 Na_3PO_4 の化合物であり、リン酸カリウムは、固体形態で式 K_3PO_4 の化合物である。

上記リン酸塩は、有利には、リン酸ナトリウムである。

リン酸ナトリウム塩およびリン酸カリウム塩は、標準の温度および圧力条件下で水溶であるという利点を有する。したがって、これらのリン酸塩は、水性接着剤組成物中に1g/L以上、好ましくは10g/L以上の質量含有量で水性接着剤組成物に可溶である。この溶解度は、標準条件下、つまり大気圧における23 で、下記のプロトコルにより測定される。溶解度を測定することが望ましいリン酸塩(1種以上)以外のその構成成分の全てを含む水性接着剤組成物を調製する。測定される固体の約Xgを精密天びん(0.0001g)で正確に計量する。次いで、その固体を三角フラスコに入れ、調製した水性接着剤組成物をその三角フラスコに攪拌しながら徐々に添加する。その固体が目に見えるように溶解するとすぐに、調製された水性接着剤組成物の最終体積Vを測定する。体積Vに対する質量Xの比が溶解度を示す。

上記組成物は、好ましくは、リン酸亜鉛分散剤を含まず且つリン酸亜鉛を含まない。

上記接着剤組成物は、好ましくは、水に不溶性のリン酸塩の分散剤を含まず且つ水に不溶性のリン酸塩を含まない。このより好ましい実施態様において、上記接着剤組成物のすべてのリン酸塩は水溶性である。

【0015】

「塩の水への分散剤」という用語は、この塩の粒子を水中に懸濁状態に維持し、上記組成物の安定性を確保する特性を有する化合物を意味する。

好ましい実施態様において、上記接着剤組成物は、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムおよびこれらのリン酸塩の混合物から選択される塩以外のリン酸塩を含まない。

上記リン酸塩がリン酸ナトリウムである第1の実施態様において、上記水性接着剤組成物中のリン酸ナトリウム固形分含有量が2.50%以下、好ましくは2.00%以下、好ましくは1.50%以下、さらに好ましくは1.00%以下になるようにそのリン酸ナトリウムが混合される。

上記リン酸塩がリン酸ナトリウムであるこの同じ第1の実施態様において、上記水性接着剤組成物中のリン酸ナトリウム固形分含有量が0.40%以上、好ましくは0.60%以上になるようにそのリン酸ナトリウムが混合される。

10

20

30

40

50

非常に有利には、三塩基性リン酸塩 Na_3PO_4 は緩衝作用を有し、9~11.5の範囲のpHを維持することを可能にする。したがって、三塩基性リン酸塩 Na_3PO_4 は、上記接着剤組成物のpHに安定性を与える。

【0016】

上記リン酸塩がリン酸カリウムである第2の実施態様において、上記水性接着剤組成物中のリン酸カリウム固形分含有量が3.00%以下、好ましくは2.50%以下、より好ましくは2.00%以下、さらに好ましくは1.50%以下になるようにそのリン酸カリウムが混合される。

上記リン酸塩がリン酸カリウムであるこの同じ第2の実施態様において、上記水性接着剤組成物中のリン酸カリウム固形分含有量が0.50%以上、好ましくは0.80%以上になるようにそのリン酸カリウムが混合される。

上記リン酸塩がリン酸ナトリウムとリン酸カリウムの混合物である第3の実施態様において、上記水性接着剤組成物中のリン酸カリウム固形分含有量が3.00%以下、好ましくは2.50%以下、非常に好ましくは2.00%以下、より好ましくは1.50%以下、さらに好ましくは1.00%以下であるようにそのリン酸ナトリウムとリン酸カリウムが混合される。

上記リン酸塩がリン酸ナトリウムとリン酸カリウムの混合物であるこの同じ第3の実施態様において、水性接着剤組成物中のリン酸カリウム固形分含有量が0.40%以上、好ましくは0.50%以上、非常に好ましくは0.60%以上、より好ましくは0.80%以上であるようにそのリン酸ナトリウムとリン酸カリウムが混合される。

【0017】

化合物A1

上記接着剤組成物の別の必須成分は、下記の成分から選択される化合物A1である：

○少なくとも2個の官能基を含み、これらの官能基の一方はヒドロキシメチル官能基であり、他方はアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である化合物A11、または
○少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む化合物A12、または

化合物A11と化合物A12の混合物。本発明によれば、上記樹脂は、少なくとも1種の(即ち、1種以上の)化合物A1をベースとする。

第1の実施態様において、化合物A12は、少なくとも1個のアルデヒド官能基を担持する少なくとも1個の芳香核を含む。

化合物A12は、より好ましくは、少なくとも2個のアルデヒド官能基を担持する。

化合物A12の芳香核は、さらに好ましくは、2個のアルデヒド官能基を担持する。

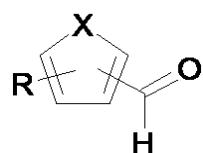
1つの実施態様において、化合物A12の芳香核は、ベンゼン核およびフラン核からなる群から選択され；化合物A12の芳香核は、好ましくはベンゼン核である。

化合物A12は、好ましくは、1,2-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1,3-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、2-ヒドロキシベンゼン-1,3,5-トリカルボアルデヒドおよびこれらの化合物の混合物からなる群から選択される。

【0018】

第1の実施態様の1つの変形において、化合物A12は一般式(A)を有する：

【化2】



(A)

(式中：

Xは、N、SまたはOを含み、

Rは、-Hまたは-CHOを示す)。

【0019】

化合物A12は、好ましくは、一般式(A')を有する：

10

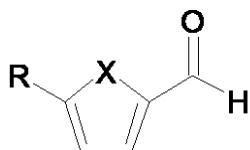
20

30

40

50

【化3】



(A')

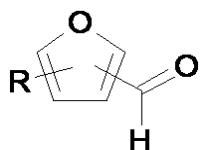
Rは、さらに好ましくは、-CHOを示す。

好ましい実施態様によれば、XはOを示す。

【0020】

一般式(A)の化合物A12の1つの変形において、XはOを示し、Rは-Hを示す。その場合、使用される化合物A12は式(Ba)である：

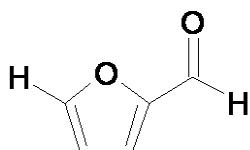
【化4】



(Ba)

一般式(A')の化合物A12の変形において、XはOを示し、Rは-Hを示す。その場合、使用される化合物A12はフルフルアルデヒドであり、式(B'a)を有する：

【化5】

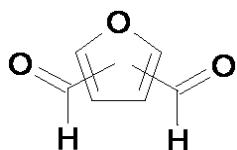


(B'a)

【0021】

一般式(A')の化合物A12のもう1つの変形において、XはOを示し、Rは-CHOを示す。その場合、使用される化合物A12は式(Bb)を有する：

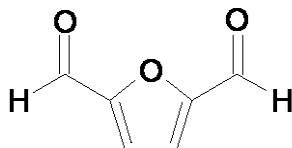
【化6】



(Bb)

一般式(A')の化合物A12のもう1つの変形において、XはOを示し、Rは-CHOを示す。その場合、使用される化合物A12は、2,5-フランジカルボキシアルデヒドであり、式(B'b)を有する：

【化7】



(B'b)

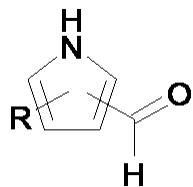
【0022】

もう1つの実施態様において、XはNを含む。

化合物A12は、好ましくは、フルフルアルデヒド、2,5-フランジカルボキシアルデヒド、これらの化合物の混合物からなる群から選ばれる。

一般式(A)の化合物A12の1つの変形において、XはNHを示す。使用される化合物A12は、式(Ca)を有する：

【化8】



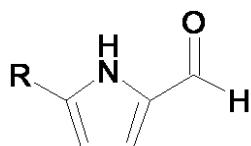
10

(Ca)

【0023】

一般式(A')の化合物A12の変形において、XはNHを示す。使用される化合物A12は、式(C'a)を有する：

【化9】



20

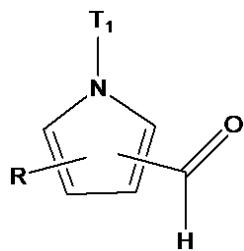
(C'a)

式(C'a)の化合物A12の変形において、Rは、好ましくは、-CHOを示し、得られる化合物A12は、1H-ピロール-2,5-ジカルボキシアルデヒドである。

【0024】

一般式(A)の化合物A12のもう1つの変形において、XはNT₁を示し、ここで、T₁はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基またはシクロアルキル基を示す。使用される化合物A12は式(Cb)を有する：

【化10】



30

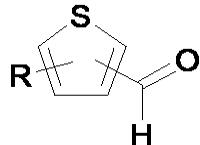
(Cb)

【0025】

もう1つの実施態様において、XはSを含む。

一般式(A)の化合物A12の1つの変形において、XはSを示す。使用される化合物A12は式(Da)を有する：

【化11】



40

(Da)

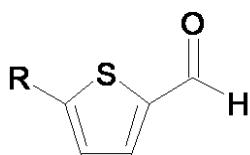
【0026】

一般式(A')の化合物A12の1つの変形において、XはSを示す。使用される化合物A12は式

50

(D'a)を有する：

【化12】



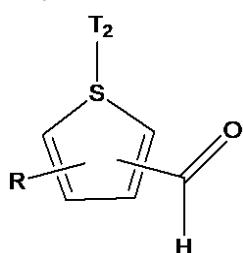
(D'a)

【0027】

式(IV'a)の化合物A12の変形において、好ましくは、Rは-CHOを示し、2,5-チオフェンジカルボキシアルデヒドである。 10

一般式(A)の化合物A12のもう1つの変形において、XはST₂を示し、ここで、T₂はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基またはシクロアルキル基を示す。使用される化合物A12は、式(Db)を有する：

【化13】

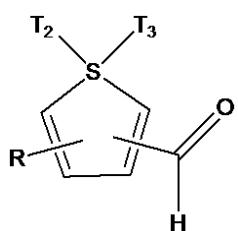


(Db)

【0028】

一般式(A)の化合物A12のさらにもう1つの変形において、XはT₃-S-T₂を示し、ここで、T₂およびT₃は、それぞれ互いに独立して、アルキル基、アリール基、アリールアルキル、アルキルアリール基またはシクロアルキル基を示す。使用される化合物A12は式(Dc)を有する：

【化14】

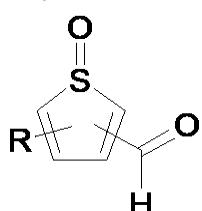


(Dc)

【0029】

一般式(A)の化合物A12のさらにもう1つの変形において、XはS=Oを示す。使用される化合物A12は、式(Dd)を有する：

【化15】



(Dd)

【0030】

一般式(A)の化合物A12のさらにもう1つの変形において、XはO=S=Oを示す。使用される化合物A12は式(De)を有する：

10

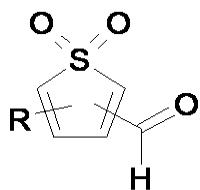
20

30

40

50

【化16】



(De)

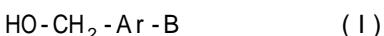
上記の様々な実施態様のうち、XがNH、SまたはOを示す実施態様および変形が好ましい。これらの実施態様および変形において、Rは-Hまたは-CHOを示し、Rは好ましくは-CHOを示すことが可能である。これらの実施態様および変形において、Rは、好ましくは、芳香核上の5位にあり、その-CHO基は2位にある(一般式(A'))。

10

【0031】

第2の実施態様において、化合物A11は、少なくとも2つの官能基を担持する少なくとも1個の芳香核を含む芳香族化合物であり、これらの官能基の一方はヒドロキシメチル官能基であり、他方はアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である。

したがって、この第2の実施態様においては、ヒドロキシメチル官能基およびアルデヒド官能基を担持する上記芳香核である。したがって、化合物A11は、この第2の実施態様において、一般式(I)に対応する:



20

(式中、Arは、芳香核を示し、Bは、CHOまたはCH₂OHを示す)。

上記芳香核は、有利には、員として炭素原子を含み、且つ、N-オキシドまたはS-オキシドの形で酸化されてもよい1個以上のヘテロ原子、特に窒素、酸素またはイオウ原子を含んでもよい5員核または6員核である。1つの変形において、上記芳香核は0、1または2個のヘテロ原子を含む。上記芳香核の残余部は置換されていても置換されていてもよい。

上記芳香核は、0、1または2個のアルデヒド官能基、有利には0または1個のアルデヒド官能基を担持できる。

上記芳香核は、1、2または3個のヒドロキシメチル官能基、有利には1または2個のヒドロキシメチル官能基を担持できる。

30

さらに、上記芳香核は、0、1または2個の他の官能基、特にヒドロキシル官能基を担持することもできる。

【0032】

上記芳香核が6員核である実施態様において、上記Bおよびヒドロキシメチル官能基は、互いに対してもメタ位置またはパラ位置にあることが有利である。

上記芳香核が5員核である実施態様において、上記核は、N-オキシドまたはS-オキシドの形で酸化されてもよい1個以上のヘテロ原子、特に窒素原子、酸素原子またはイオウ原子を含むことができる。上記芳香核は、有利には、1または2個のヘテロ原子、好ましくは1個のヘテロ原子を含む。

上記芳香核が5員核であるこの実施態様において、下記の3つの条件の少なくとも1つが満たされている:

- ・上記芳香核は、0個または単一のアルデヒド官能基を含む;
- ・上記芳香核は、1または2個のヒドロキシメチル官能基を含む;
- ・上記アルデヒド官能基とヒドロキシメチル官能基とは別に、上記芳香核の残余部は置換されていない。

【0033】

有利には、これら3つの条件が満たされている。

第1の場合には、上記芳香核は下記を含む:

- ・単一のアルデヒド官能基;
- ・単一のヒドロキシメチル官能基;

50

・上記アルデヒド官能基とヒドロキシメチル官能基とは別に、上記芳香核の残余部は置換されていない。

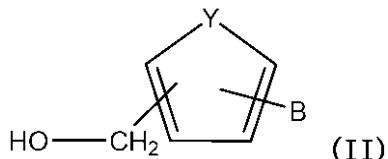
第2の場合には、上記芳香核は下記を含む：

- ・0個のアルデヒド官能基；
- ・2個のヒドロキシメチル官能基；
- ・上記ヒドロキシメチル官能基とは別に、上記芳香核の残余部は置換されていない。

【0034】

上記化合物A11は、有利には、一般式(II)に対応する：

【化17】

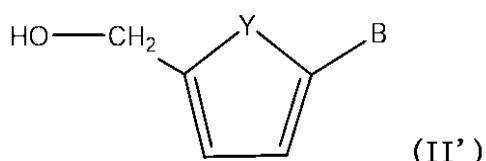


(式中、Bは、CHOまたはCH₂OHを示し、Yは、O、NR₁、NO、S、SO、SO₂またはSR₂R₃を示し、R₁は、水素、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基またはシクロアルキル基を示し、R₂およびR₃は、各々独立して、水素、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基またはシクロアルキル基を示す)。

【0035】

上記化合物A11は、有利には、一般式(II')を有する：

【化18】



(式中、YおよびBは、上記で定義した通りである)。

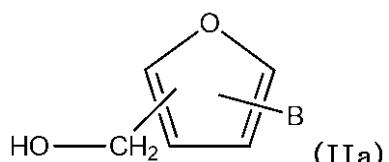
特に有利な実施態様において、BはCHOを示す。もう1つの実施態様において、BはCH₂OHを示す。

好みしい実施態様によれば、YはOを示す。

【0036】

1つの変形において、化合物A11は、式(IIa)を有する：

【化19】



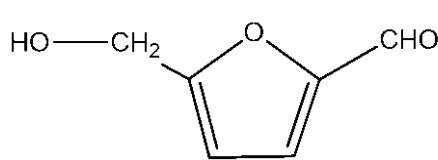
30

40

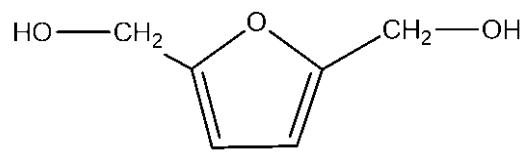
Bは上記で定義した通りである。

より具体的には、化合物A11は一般式(II'a1)または(II'a2)に対応する：

【化20】



(II'a1)



(II'a2)

【0037】

50

この有機化合物は再生可能資源から容易に誘導できると考えれば、5-(ヒドロキシメチル)フルフラール(II'a1)は特に適した化合物A11である。詳しくは、それは特にフルクトース、グルコース、スクロース、セルロースおよびイヌリンのようなある種の糖の脱水から誘導される。

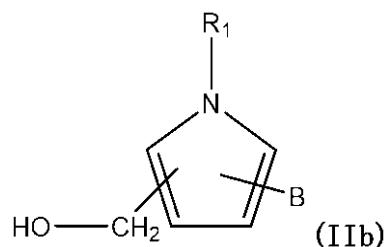
〔 0 0 3 8 〕

もう1つの実施態様において、Yは、NR₁またはNO、有利にはNR₁を示す。R₁はハロゲン、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基またはシクロアルキル基を示す。

1つの変形において、上記化合物は、式(11b)を有する：

【化 2 1】

10

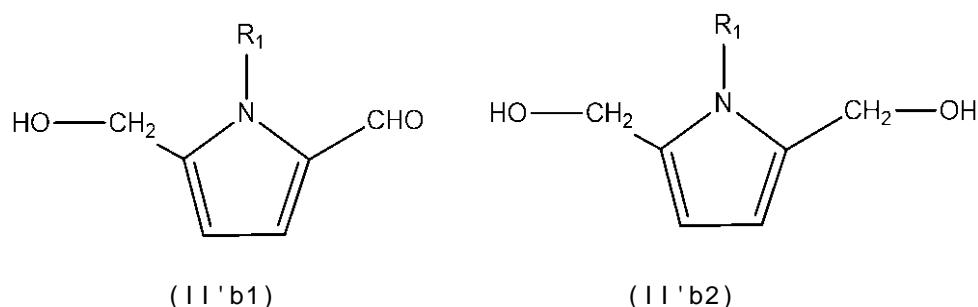


Bは上記で定義した通りであり、

より具体的には、式(11'b1)または(11'b2)を有する：

【化 2 2】

20



(式中、 R_1 は、上記で定義した通りである)。

R_1 は、有利には、水素または C_1-C_6 アルキル基を示す。

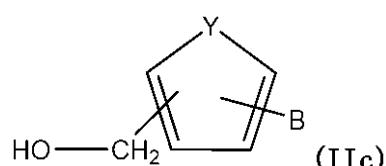
[0 0 3 9]

もう1つの実施態様において、Yは、S、S0、S0₂またはSR₂R₃を示し、ここで、R₂およびR₃は上記で定義した通りである。

1つの変形において、上記化合物は式(11c)を有する：

Bは上で定義した通りであり、

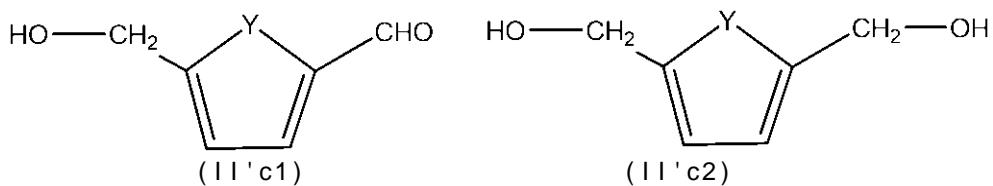
【化 2 3】



(ここで、Yは、S、 SR_2R_3 、SOまたは SO_2 を示し、 R_2 および R_3 は、各々互いに独立して、水素、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基またはシクロアルキル基であり、B、 R_1 および R_2 は上で定義した通りである)。

より具体的には、式(11'c1)または(11'c2)を有する：

【化24】



(式中、Yは、S、 SR_2R_3 、SOまたは SO_2 を示し、 R_2 および R_3 は、各々互いに独立して、水素、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基またはシクロアルキル基である)。

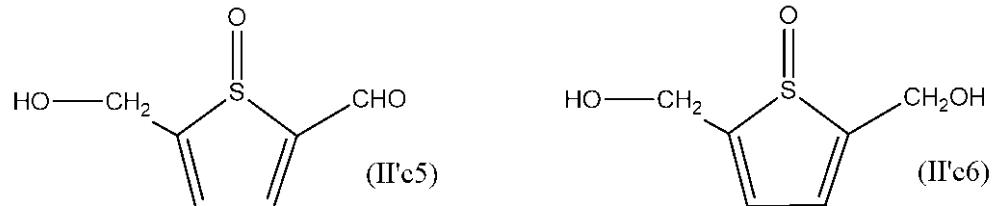
【0040】

したがって、上記化合物は下記のものであり得る：

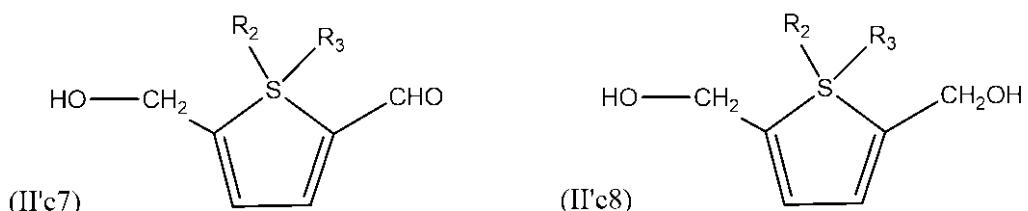
【化25】



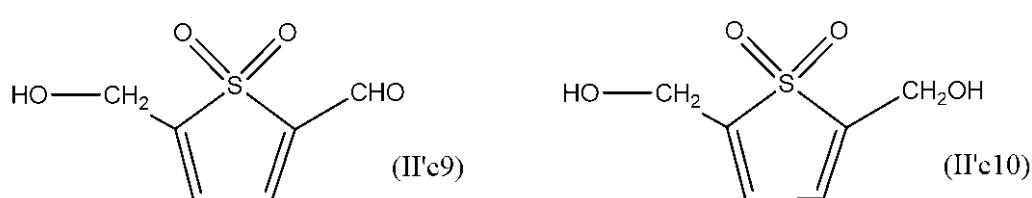
10



20



30



40

有利には、 R_2 および R_3 は、各々互いに独立して、C₁-C₆アルキル基を示す。

上記化合物は、有利には、式(II'c3)または(II'c4)を有する。

【0041】

もう1つの変形において、上記芳香核は6員核であり、これは、N-オキシド形で酸化されてもよい、0、1またはそれ以上のヘテロ原子、特に窒素を含むことができる。1つの変形において、上記芳香核は、0、1または2個のヘテロ原子を含む。

上記Bとヒドロキシメチル官能基は、互いに対してもタメタ位置またはパラ位置にあることが有利である。

上記芳香核は、0、1または2個のアルデヒド官能基、有利には0または1個のアルデヒド官能基を担持できる。

50

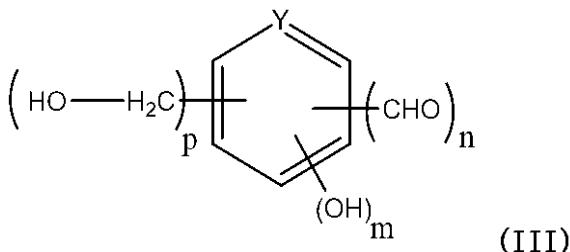
上記芳香核は、1、2または3個のヒドロキシメチル官能基、有利には1または2個のヒドロキシメチル官能基を担持できる。

さらに、上記芳香核は、0、1または2個の他の官能基、特にヒドロキシル官能基を担持することもできる。

(0 0 4 2)

有利には、化合物A11は一般式(111)を有する：

【化 2 6】



(式中、Yは、CまたはNR₁を示し、nは、0、1または2の数値であり、mは、0または1の数値であり、pは、1、2または3の数値である。R₁は、水素、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基またはシクロアルキル基を示す。したがって、p+n>1、ここで、p>0である)。

[0 0 4 3]

R_1 は、有利には、水素または C_1 - C_6 アルキル基を示す。

1つの変形において、nの数値は1であり、mの数値は0であり、pの数値は1である。

もう1つの変形において、nの数値は1であり、mの数値は1であり、pの数値は1である。

もう1つの変形において、nの数値は2であり、mの数値は1であり、pの数値は1である。

もう1つの変形において、nの数値1であり、mの数値は1であり、pの数値は2である。

もう1つの変形において、nの数値は0であり、mの数値は0であり、pの数値は2である。

もう1つの変形において、nの数値は0であり、mの数値は1であり、pの数値は2である

もう1つの変形において、nの数値は1であり、mの数値は1であり、pの数値は2である。

もう1つの変形において、nの数値は0であり、mの数値は1であり、pの数値は3である。

る。
【 0 0 4 4 】

化合物A11

くは、2-ヒドロキシメチルベンゼン-1-カルボキシアルデヒド、3-ヒドロキシメチルベンゼン-1-カルボキシアルデヒド、4-ヒドロキシメチルベンゼン-1-カルボキシアルデヒド、3-ヒドロキシメチル-6-ヒドロキシベンゼン-1-カルボキシアルデヒド、3-ヒドロキシメチル-4-ヒドロキシベンゼン-1-カルボキシアルデヒド、3-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシベンゼン-1-カルボキシアルデヒド、3-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシベンゼン-1,5-ジカルボキシアルデヒド、5-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシベンゼン-1,3-ジカルボキシアルデヒド、3,5-ジヒドロキシメチル-4-ヒドロキシベンゼン-1-カルボキシアルデヒド、3,5-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシベンゼン-1-カルボキシアルデヒド、1,2-ジヒドロキシメチルベンゼン、1,3-ヒドロキシメチルベンゼン、1,4-ヒドロキシメチルベンゼン、1,3-ヒドロキシメチル-6-ヒドロキシベンゼン、1,3-ヒドロキシメチル-4-ヒドロキシベンゼン、1,3-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシベンゼン、1,3,5-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシベンゼン、1,3-ヒドロキシメチル-6-ヒドロキシベンゼン、1,3,5-ヒドロキシメチル-4-ヒ

10

20

30

40

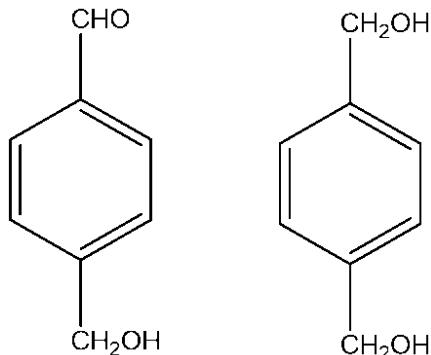
50

ドロキシベンゼン、1,3,2-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシベンゼン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。

【0045】

使用される化合物A11は、さらに好ましくは、式(IIIa)の1-ヒドロキシメチルベンゼン-4-カルボキシアルデヒドまたは式(IIIb)の1,4-ヒドロキシメチルベンゼンである：

【化27】



(IIIa)

(IIIb)

化合物A11および/またはA12の使用に関連する他の利点の中で、上記接着剤組成物はホルムアルデヒドを含まなくてもよく、接着剤組成物において、このタイプの化合物に関する欧州規制の最近の変更に伴い、その使用は長期的にそれを低減するか、さらには実際には排除することさえが望ましいことに留意されたい。さらに、ホルムアルデヒドは石油由来の化合物であり、不足の理由のためその使用は可能な限り回避することが望ましい。

【0046】

フェノールA21

本発明によれば、上記樹脂は、少なくとも1種の(即ち、1種以上の)フェノールA21をベースとする。

有利には、上記フェノールA21は下記の成分から選択される：

○ 少なくとも2個のヒドロキシル官能基を互いに対しメタ位置に担持する少なくとも1個の芳香核を含み、少なくとも1個の上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていない芳香族ポリフェノールA2、

○ 下記のような单一のヒドロキシル官能基を担持する少なくとも1個の6員芳香核を含む芳香族モノフェノールA2'、

- 上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていないか、または

- 上記ヒドロキシル官能基の少なくとも1つのオルト位置およびパラ位置は置換されていない、

○ A2とA2'の混合物。

【0047】

1つの実施態様において、上記フェノールは、1個以上の芳香核を含む芳香族ポリフェノールA2である。上記芳香族ポリフェノールは、互いに対しメタ位置に少なくとも2個のヒドロキシル官能基を担持し、少なくとも1個の上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていない少なくとも1個の芳香核を含む。

もう1つの実施態様において、上記フェノールは、单一のヒドロキシル官能基を担持する少なくとも1個の6員芳香核を含む芳香族モノフェノールA2'である。この芳香族モノフェノールでは、上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていないか、或いは上記ヒドロキシル官能基の少なくとも1つのオルト位置およびパラ位置は置換されていない。

さらにもう1つの実施態様において、上記フェノールは、上記の芳香族ポリフェノールA2と芳香族モノフェノールA2'の混合物である。

本発明によれば、上記芳香族ポリフェノールA2は、1つの実施態様において、1個以上

の芳香核を含む芳香族ポリフェノールの単純な分子であってもよく、これらの芳香核の少なくとも 1 個、または各芳香核は、互いに対してもタ位置に少なくとも 2 個のヒドロキシル官能基を担持し、少なくとも 1 個の上記ヒドロキシル官能基の 2 つのオルト位置は置換されていない。

【 0 0 4 8 】

同様に、上記芳香族モノフェノール A2' は、1 つの実施態様において、1 個以上の 6 員芳香核を含む芳香族モノフェノールの単純な分子であってもよく、これらの 6 員芳香核の少なくとも 1 個、または各 6 員芳香核も、単一のヒドロキシル官能基を担持し、上記ヒドロキシル官能基の 2 つのオルト位置は置換されていないか、或いは上記ヒドロキシル官能基の少なくとも 1 つのオルト位置およびパラ位置は置換されていない。

10

そのような単純な分子は、繰り返し単位を含まない。

本発明によれば、上記芳香族ポリフェノール A2 は、もう 1 つの実施態様において、下記の成分をベースとする予備縮合された樹脂であってもよい：

- 少なくとも 2 個のヒドロキシル官能基を互いに対してもタ位置に担持する少なくとも 1 個の芳香核を含み、少なくとも 1 個の上記ヒドロキシル官能基の 2 つのオルト位置は置換されていない少なくとも 1 種の芳香族ポリフェノール；および

- 少なくとも 1 個のアルデヒド官能基を含む少なくとも 1 種の化合物および/または芳香核に担持された少なくとも 2 個のヒドロキシメチル官能基を含む少なくとも 1 種の化合物。

【 0 0 4 9 】

20

芳香族ポリフェノールをベースとするそのような予備縮合された樹脂は、本発明に従うものであり、上記の単純な分子とは異なり、繰り返し単位を含む。この場合、上記繰り返し単位は、互いに対してもタ位置に少なくとも 2 個のヒドロキシル官能基を担持する少なくとも 1 個の芳香核を含む。

同様の方法で、本発明によれば、上記芳香族モノフェノール A2' は、もう 1 つの実施態様においては、下記の成分をベースとする予備縮合された樹脂であってもよい：

- 下記のような単一のヒドロキシル官能基を担持する少なくとも 1 個の 6 員芳香核を含む少なくとも 1 種の芳香族モノフェノール：

- 上記ヒドロキシル官能基の 2 つのオルト位置は置換されていないか、または
- 上記ヒドロキシル官能基の少なくとも 1 つのオルト位置とパラ位置は置換されていない、

30

- 少なくとも 1 個のアルデヒド官能基を含む少なくとも 1 種の化合物および/または芳香核に担持された少なくとも 2 個のヒドロキシメチル官能基を含む少なくとも 1 種の化合物。

芳香族モノフェノールをベースとするこのようないくすい予備縮合された樹脂は、本発明に従うものであり、上記の単純な分子とは異なり、繰り返し単位を含む。この場合、上記繰り返し単位は、単一のヒドロキシル官能基を担持する少なくとも 1 個の 6 員芳香核を含む。

【 0 0 5 0 】

40

もう 1 つの実施態様においては、上記フェノール A21 は、単純な分子を形成する芳香族ポリフェノールと芳香族モノフェノールをベースとする予備縮合された樹脂との混合物である。

さらにもう 1 つの実施態様においては、上記フェノール A21 は、単純な分子を形成する芳香族モノフェノールと芳香族モノフェノールをベースとする予備縮合された樹脂との混合物である。

下記の特定の実施態様において、上記芳香族ポリフェノールおよび/または上記芳香族モノフェノールの 1 個または複数個の芳香核が記載されている。わかりやすくするために、上記「芳香族ポリフェノール」および/または「芳香族モノフェノール」を単純な分子の形で本明細書に記載されている。この芳香族ポリフェノールおよび/またはこの芳香族モノフェノールは、引き続き縮合することができ、部分的に上記繰り返し単位を構成する。上記予備縮合された樹脂の特性を下記により詳細に説明する。

50

【0051】

芳香族ポリフェノールA2

好ましい実施態様において、上記芳香族ポリフェノールの上記芳香核は、3個のヒドロキシル官能基を互いに対してもタ位置に担持する。

各ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は、好ましくは置換されていない。これはヒドロキシル化された炭素原子(即ち、上記ヒドロキシル官能基を担持する炭素原子)の両側(オルト位)に位置する2個の炭素原子は、1個だけの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。

上記芳香核の残余部は、さらに好ましくは置換されていない。これは上記芳香核の残余部の他の炭素原子(上記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、1個だけの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。10

1つの実施態様において、上記芳香族ポリフェノールは複数個の芳香核を有し、これらの少なくとも2個は、それぞれ互いに対してもタ位置に少なくとも2個のヒドロキシル官能基を担持し、少なくとも1個の芳香核の少なくとも1個の上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていない。

好ましい実施態様において、上記芳香族ポリフェノールの少なくとも1個の上記芳香核は、互いに対してもタ位置に3個のヒドロキシル官能基を担持する。

少なくとも1個の芳香核の各ヒドロキシル官能基に対する2つのオルト位置は、好ましくは置換されていない。

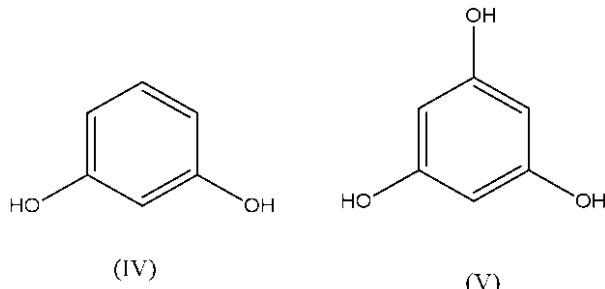
各芳香核の各ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は、さらに好ましくは置換されていない。20

上記芳香族ポリフェノールの上記または各芳香核は、有利にはベンゼン核である。

【0052】

特に、ただ1個の芳香核を含む芳香族ポリフェノールの例として、それぞれ、下記の構造式(IV)および(V)の残余部として、レゾルシノールおよびフロロログルシノールを挙げることができる。

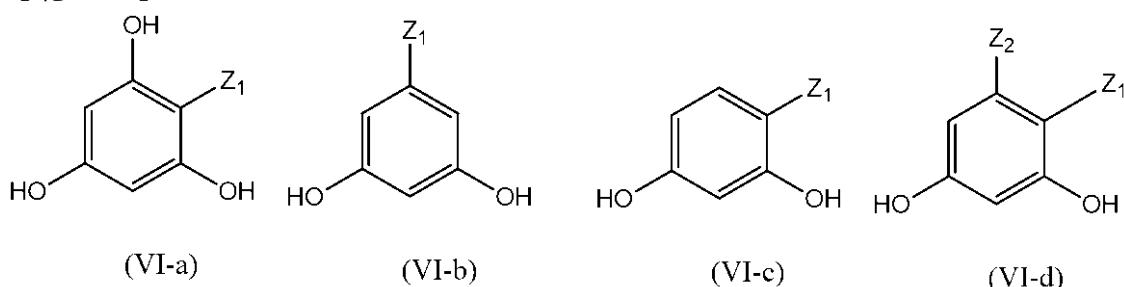
【化28】



【0053】

例として、上記芳香族ポリフェノール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、同一または異なってもよく、下記一般式の芳香核から選択される：

【化29】



(式中、Z₁およびZ₂符号は、同一または異なってもよく、同じ芳香核上に複数個のZ₁およびZ₂が存在する場合、定義によれば、上記芳香族ポリフェノールの残余部に少なくともこれら2個の芳香核を結合させる原子(例えば、炭素、イオウまたは酸素)または少なくと40

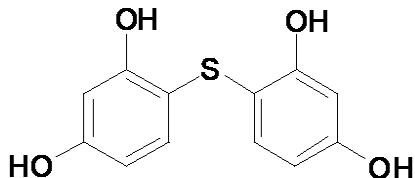
50

も2価の結合基を示す)。

【0054】

芳香族ポリフェノールのもう1つの例は、下記の構造式(VII)の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30】

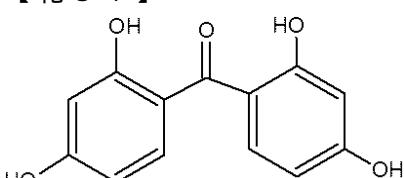


(VII)

【0055】

芳香族ポリフェノールのもう1つの例は、下記の構造式(VIII)の2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルベンゾフェノンである：

【化31】



(VIII)

【0056】

各化合物VIIおよびVIIIは、それぞれが互いに対してもタ位置に少なくとも2つの(この場合は2つの)ヒドロキシル官能基を担持する(式VI-cの)2つの芳香核を含む芳香族ポリフェノールであることに留意されたい。

芳香族ポリフェノールが式VI-bに従う少なくとも1個の芳香核を含む芳香族ポリフェノールの場合、少なくとも1個の芳香核の各ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていないことに留意されたい。芳香族ポリフェノールが式VI-bに従う複数個の芳香核を含む場合、各芳香核の各ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていない。

本発明の1つの実施態様によれば、上記芳香族ポリフェノールは、レゾルシノール(IV)、フロログルシノール(V)、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフィド(VII)、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン(VIII)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。特に有利な実施態様において、上記芳香族ポリフェノールはフロログルシノールである。

1つの実施態様において、芳香族ポリフェノールA2は、これらの実施態様のいずれかに記載の上記芳香族ポリフェノールをベースとする予備縮合された樹脂を含む。

【0057】

この予備縮合された樹脂は、有利には、下記の成分をベースとする：

・上記で定義され、好ましくはレゾルシノール、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、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン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少なくとも1種の芳香族ポリフェノール；および

・少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む上記芳香族ポリフェノールと反応することができる少なくとも1種の化合物および/または少なくとも2個のヒドロキシメチル官能基を含む上記芳香族ポリフェノールと反応することができる少なくとも1種の化合物、好ましくは少なくとも1個のアルデヒド官能基を担持する少なくとも1個の芳香核を含む芳香族アルデヒド。

【0058】

上記芳香族ポリフェノールと反応することができる上記化合物は、上記に定義される化合物A1、またはその他のアルデヒドであってもよい。上記化合物は、有利には、少なくと

も2個の官能基を担持し、これらの官能基の一方がヒドロキシメチル官能基であり、他方がアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基、ホルムアルデヒド、フルフルアルデヒド、2,5-フランジカルボキシアルデヒド、1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1,3-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1,2-ベンゼンジカルボキシアルデヒドおよびこれらの化合物の混合物である芳香核を含む芳香族化合物からなる群から選択される。非常に有利には、上記芳香族ポリフェノールと反応することのできる上記化合物が、少なくとも2個の官能基を担持し、これらの官能基の一方がヒドロキシメチル官能基であり、もう一方がアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である芳香核を含む芳香族化合物である場合、この化合物は5-(ヒドロキシメチル)フルフラール、2,5-ジ(ヒドロキシメチル)フラン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。

10

【0059】

このように、芳香族ポリフェノールをベースとする上記予備縮合された樹脂において、上記繰り返し単位は、置換されていなかった上記芳香核の少なくとも1個の炭素原子が別の単位に接続されていることを除いて、上記に定義される上記芳香族ポリフェノールの特性と一致している。

上記予備縮合された樹脂の中心の上記芳香族ポリフェノール以外の上記化合物に關係なく、この予備縮合された樹脂は遊離ホルムアルデヒドを含まない。実際、上記予備縮合された樹脂が前述したような芳香族ポリフェノールとホルムアルデヒドをベースとする場合でさえ、上記ホルムアルデヒドは既に上記芳香族ポリフェノールと反応しているため、上記予備縮合された樹脂は、その後の工程で本発明に従う化合物A1と反応できる可能性がある遊離ホルムアルデヒドを含まない。

20

化合物A2もまた、上述したように、遊離芳香族ポリフェノール分子と芳香族ポリフェノールをベースとする予備縮合された樹脂との混合物を含んでもよい。特に、化合物A2もまた、フロログルシノールとフロログルシノールをベースとする予備縮合された樹脂との混合物を含んでもよい。

【0060】

芳香族モノフェノールA2'

上記モノフェノールA2'は、2つの変形に従ってもよい。1つの変形において、上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていない。もう1つの変形において、上記ヒドロキシル官能基の少なくとも1つのオルト位置とパラ位置は置換されていない。

30

上記ヒドロキシル官能基の少なくとも1つのオルト位置およびパラ位置が置換されていない変形において、有利には、単一のオルト位置は置換されてなく、上記ヒドロキシル官能基のパラ位置は置換されていない。

変形にかかわらず、好ましくは、上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていない。これはヒドロキシル化された炭素原子(即ち、上記ヒドロキシル官能基を担持する炭素原子)の両側(オルト位)に位置する2個の炭素原子が、水素原子のみを担持することを意味するものと理解されたい。

上記芳香核の残余部は、さらに好ましくは置換されていない。これは上記芳香核の残余部の他の炭素原子(上記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)が水素原子のみを担持することを意味するものと理解されたい。

40

【0061】

1つの実施態様において、上記芳香族モノフェノールは複数個の6員芳香核を含み、その少なくとも2個はそれぞれ単一のヒドロキシル官能基を担持し、少なくとも1個の上記ヒドロキシル官能基に関しては、上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていないか、または上記ヒドロキシル官能基の少なくとも1つのオルト位置とパラ位置は置換されていない。

少なくとも1個の6員芳香核の各ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は、好ましくは、置換されていない。

各6員芳香核の各ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は、さらに好ましくは、置換されていない。

50

各芳香核の残余部は、さらに好ましくは、置換されていない。これは各芳香核の残余部の他の炭素原子(上記ヒドロキシル官能基を担持するかまたは上記芳香核を互いに結合させる基を担持する炭素原子以外の炭素原子)が水素原子のみを担持することを意味するものと理解されたい。

【0062】

上記芳香族モノフェノールの上記または各芳香核は、有利には、ベンゼン核である。

上記芳香族モノフェノールは、好ましくは、フェノール、オルトクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、オルトクロロフェノール、メタクロロフェノール、パラクロロフェノール、2-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、4-ビニルフェノール、4-エチルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-イソブチルフェノール、パラクマリン酸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。

1つの実施態様において、上記芳香族モノフェノールA2'はこれらの実施態様のいずれかに記載の上記芳香族モノフェノールをベースとする予備縮合された樹脂を含む。

【0063】

この予備縮合された樹脂は、有利には、下記の成分をベースとする：

・フェノール、オルトクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、オルトクロロフェノール、メタクロロフェノール、パラクロロフェノール、2-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、4-ビニルフェノール、4-エチルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-イソブチルフェノール、パラクマリン酸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ことが好ましい、上記に定義された少なくとも1種の芳香族モノフェノール；および

・少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む上記芳香族モノフェノールと反応することができる少なくとも1種の化合物および/または少なくとも2個のヒドロキシメチル官能基を含む上記芳香族モノフェノールと反応することのできる少なくとも1種の化合物、好ましくは少なくとも1個のアルデヒド官能基を担持する少なくとも1個の芳香核を含む芳香族アルデヒド。

【0064】

上記芳香族モノフェノールと反応することのできる化合物は、上記に定義される化合物A1またはその他のアルデヒドであってもよい。上記芳香族ポリフェノールと反応することのできる上記化合物は、有利には、少なくとも2個の官能基を担持する芳香核を含み、これらの官能基の一方がヒドロキシメチル官能基であり、他方がアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である芳香族化合物、ホルムアルデヒド、フルフルアルデヒド、2,5-フランジカルボキシアルデヒド、1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1,3-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1,2-ベンゼンジカルボキシアルデヒ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。非常に有利には、上記化合物が、少なくとも2個の官能基を担持する芳香核を含み、これらの官能基の一方がヒドロキシメチル官能基であり、もう一方がアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である芳香族化合物である場合、この化合物は5-(ヒドロキシメチル)フルフラール、2,5-ジ(ヒドロキシメチル)フラン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。

【0065】

このように、芳香族モノフェノールをベースとする上記予備縮合された樹脂において、上記繰り返し単位は、置換されていなかった6員芳香核の少なくとも1個の炭素原子が他の単位に接続されていることを除いて、上記に定義される上記芳香族モノフェノールの特性と一致している。

上記予備縮合された樹脂の中心の上記芳香族モノフェノール以外の上記化合物に關係なく、この予備縮合された樹脂は遊離ホルムアルデヒドを含まない。実際、上記予備縮合された樹脂が前述したような芳香族モノフェノールおよびホルムアルデヒドをベースとする場合でさえ、上記ホルムアルデヒドは既に上記芳香族モノフェノールと反応しているため、上記予備縮合された樹脂は、その後の工程で本発明の化合物A1と反応できる可能性がある遊離ホルムアルデヒドを含まない。

10

20

30

40

50

上記芳香族モノフェノールA2'もまた、上述したように、遊離芳香族モノフェノール分子と芳香族モノフェノールをベースとする予備縮合された樹脂との混合物を含んでもよい。特に、上記芳香族モノフェノールA2'もまた、フェノールとフェノールをベースとする予備縮合された樹脂との混合物を含んでもよい。

【0066】

芳香族ポリフェノールA2と芳香族モノフェノールA2'の混合物

上記フェノールA21は、上記のように、芳香族ポリフェノールA2と芳香族モノフェノールA2'の混合物を含んでもよい。

上記フェノールA21は、好ましくは、芳香族ポリフェノールと、芳香族ポリフェノールをベースとする予備縮合された樹脂との混合物を含む。

10

【0067】

エラストマーラテックス

上記接着剤組成物は、不飽和であることが好ましい少なくとも1種のエラストマーのラテックスを含んでもよい。そのようなエラストマーラテックスは、上記接着剤組成物がエラストマーマトリックスに埋込まれることを意図した被覆要素に使用される場合、エラストマーの物理的界面を与えることを可能にする。上記エラストマーラテックスが不飽和の場合、上記エラストマーマトリックスの架橋系と架橋を形成することのできる不飽和によって、化学的界面も与える。

ラテックスは、一般的な水溶液中で懸濁状態にあるエラストマーの微粒子の安定な分散体であることが想起される。したがって、エラストマーラテックスは、液体溶媒、一般的には水と、エマルジョンを形成するように上記液体溶媒中に分散させた少なくとも1種のエラストマーまたはゴムを含む液状の組成物である。このように、上記ラテックスは、少なくとも1種の他の成分が分散している、エラストマーまたはゴムのマトリックスを含むゴム組成物ではない。ゴム組成物は未硬化(非架橋)状態においては塑性状態に、そして、硬化(架橋)状態においては弾性状態にあるが、ラテックスとは異なり、液体状態には決してならない。

20

【0068】

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。これらは、特に、本明細書の導入部に記載したRFL接着剤のエラストマーベースを形成する。

30

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であり、より好ましくはポリブタジエン、ブタジエンコポリマー、ポリイソプレン、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ばれるジエンエラストマーである。

上記ラテックスの不飽和エラストマーは、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。

上記ラテックスの不飽和エラストマーは、さらに好ましくは、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、塩素化天然ゴムを除く天然ゴム、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。

40

【0069】

予備縮合された樹脂の製造方法

N1は、上記芳香族化合物上の反応部位の数として、次のように定義される：アルデヒド官能基は2個の反応部位を表し、ヒドロキシメチル官能基は1個の反応部位を表す。したがって、例えば、5-(ヒドロキシメチル)フルフラールはN1=3の反応部位を有し、2,5-ジ(ヒドロキシメチル)フランはN1=2の反応部位を有する。

芳香族ポリフェノールの場合、N2は、上記芳香族ポリフェノールの反応部位の数として、次のように定義される：上記芳香核に担持されるヒドロキシル官能基に隣接する上記芳香核上の各自由な炭素(free carbon)は、反応部位を表し、各自由な炭素は、1個の隣接するヒドロキシル官能基に対する反応部位としてのみ数えることができる。したがって、

50

例えば、レゾルシノールおよびフロログルシノールはそれぞれN2=3の反応部位を有し、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフィドはN2=4の反応部位を有する。

芳香族モノフェノールの場合、N'2は、上記芳香族モノフェノールの反応部位の数として、次のように定義される：上記芳香核に担持する上記ヒドロキシル官能基に隣接する上記6員芳香核上の各自由な炭素は、反応部位を表し、上記ヒドロキシル官能基に対してパラに位置する上記6員芳香核の上記自由な炭素は、反応部位を表す。したがって、例えば、フェノールはN'2=3の反応部位を有する。

【0070】

上記予備縮合された樹脂は、下記の成分を、pHが好ましくは8と13の間、より好ましくは9と12の間である塩基性溶媒中で、またはpHが好ましくは4と7の間、より好ましくは5と7の間である酸性溶媒若しくは中性溶媒中で混合することにより得られる：

- ・化合物A1、および
- ・上記芳香族ポリフェノールA2、並びに任意選択で
- ・上記芳香族モノフェノールA2'。

上記予備縮合された樹脂は、有利には、上記芳香族ポリフェノールおよび任意選択で上記芳香族モノフェノールと上記芳香族化合物A1とを水溶液中で徐々に混合することにより調製する。

第1の変形において、上記予備縮合された樹脂がベースとする上記成分を、pHが好ましくは8と13の間、より好ましくは9と12の間である、水酸化ナトリウム水溶液のような塩基性溶媒中で混合する。

第2の変形において、上記予備縮合された樹脂がベースとする上記成分を、pHが4と7の間、好ましくは5と7の間である水溶液のような酸性溶媒若しくは中性溶媒中で混合する。

ある場合、例えば比較的高濃度で、または酸性溶媒の場合において、当業者は、上記予備縮合された樹脂の沈殿を制限するよう、増粘剤、例えばカルボキシメチルセルロースまたはゲル化剤、例えばゼラチンを加えるための動機を見出すかもしれない。

【0071】

上記変形に関わらず、組合された構成成分を、使用温度および目標とする特定の組成物に応じて変化してもよい時間、例えば1分と6時間の間で変化してもよい時間で、20と90の間、好ましくは20と60の間の温度で攪拌混合する。

第1の変形においては、塩基を中和して、保存でき、且つ続いて使用できる予備縮合された樹脂を得るように、有利には続いて酸を加える。

第2の変形においては、酸を中和して、保存でき、且つ続いて使用できる予備縮合された樹脂を得るように、有利には続いて塩基を加える。

上記予備縮合された樹脂を調製するために、芳香族ポリフェノールA2のモル数n2、芳香族モノフェノールA2'のモル数n'2および化合物A1のモル数n1は、 $[(n2 \cdot N2) + (n'2 \cdot N'2)] / (n1 \cdot N1) > 1$ 、好ましくは $1 < [(n2 \cdot N2) + (n'2 \cdot N'2)] / (n1 \cdot N1) < 5$ であるようにする。

上記予備縮合された樹脂を続いて、一般的には水中に希釈する。

このように調製された最終水性接着剤溶液において、本発明に従う予備縮合された樹脂の固形物含有量は、好ましくは2質量%と30質量%の間、より好ましくは5質量%と15質量%の間を示す。

このように調製された最終水性接着剤溶液の含水量は、好ましくは70質量%と98質量%の間、より好ましくは85質量%と95質量%の間である。

「水性接着剤溶液の含水量」という用語は、上記接着剤溶液の合計質量に対する水の質量を意味する。

【0072】

組成物の製造方法

本発明に従う上記水性接着剤組成物は、勿論、従来のRFL接着剤において、使用される添加剤等の、水性接着剤組成物用の標準的な添加剤の全てまたは数種を含んでもよい；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等の

10

20

30

40

50

塩基類、染料、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、上記組成物の粘度を増加させることを可能にする、増粘剤、例えばカルボキシメチルセルロース若しくはゲル化剤、例えばゼラチンが挙げられる。さらに、上記樹脂の硬化時間またはゲル化時間およびオープンタイムを変更することを可能にする添加剤も挙げられる。当業者に知られるように、硬化時間またはゲル化時間は、その基材に上記樹脂を塗布できる時間の長さであり、オープンタイムは、その基材にその樹脂を塗布した後に、その後の相補的な基材との接着結合の品質に悪影響を与えることなく、外気中にその樹脂を放置することが可能な時間の長さである。硬化時間またはゲル化時間およびオープンタイムは、特に温度、圧力或いはその樹脂の濃度に依存する。

典型的には、第1の樹脂化工程の間、上記熱硬化性樹脂それ自体の上記構成成分を、有利には水中で混合する。

この第1の樹脂化工程は、複数の実施態様に従って実行されてもよい。

【0073】

種々の実施態様を詳細に説明する前に、上記水性接着剤組成物の上記熱硬化性樹脂が、その樹脂の構成成分、即ち、上記に定義される上記芳香族化合物A1、上記に定義される上記芳香族化合物A2および/または上記に定義される上記芳香族化合物A2'を、pHが好ましくは8と13の間、より好ましくは9と12の間である塩基性溶媒中で混合することにより得られてもよいようにまず特定される。

第1の実施態様において、上記で定義されるような芳香族ポリフェノールA2をベースとする予備縮合された樹脂、即ち、下記の成分をベースとする樹脂を使用する：

・互いにメタ位に対して少なくとも2個のヒドロキシル官能基を担持する少なくとも1個の芳香核を含み、少なくとも1個の上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていない少なくとも1種の芳香族ポリフェノール；および

・少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む上記芳香族ポリフェノールと反応することができる少なくとも1種の化合物および/または芳香核に担持される少なくとも2個のヒドロキシメチル官能基を含む上記芳香族ポリフェノールと反応することができる少なくとも1種の化合物。

【0074】

芳香族ポリフェノールA2をベースとする上記予備縮合された樹脂は、有利には、上記芳香族ポリフェノールと少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む上記化合物および/または芳香核に担持される少なくとも2個のヒドロキシメチル官能基を含む上記化合物を、上述したようなモル量で徐々に混合することにより調製する。

1つの変形において、上記予備縮合された樹脂のベースとなる上記成分を、好ましくはpHが8と13の間、より好ましくは9と12の間である、水酸化ナトリウム水溶液のような塩基性溶媒中で混合する。

したがって、上記予備縮合された樹脂は、下記の成分を、pHが好ましくは8と13の間、好ましくは9と12の間である塩基性溶媒中で混合することにより得られる：

- ・上記芳香族ポリフェノール、および
- ・上記芳香族ポリフェノールと反応することができる上記化合物。

ある場合において、例えば比較的高濃度、または酸性溶媒の場合、当業者は、上記予備縮合された樹脂の沈殿を制限するよう、増粘剤、例えばカルボキシメチルセルロース、またはゲル化剤、例えばゼラチンを加えるための動機を見出すかもしれない。

変形にかかわらず、組合された構成成分を、使用温度および目標とする特定の組成物に応じて変化してもよい時間、例えば1分と6時間の間で変化してもよい時間で、20と90の間、好ましくは20と60の間の温度で攪拌混合する。

上述したように、保存でき、且つ続いて使用できる予備縮合された樹脂を得るよう有利には媒体を中和してもよい。

【0075】

次いで、この第1の実施態様において、上記接着剤組成物は、下記の成分を、pHが好ましくは8と13の間、好ましくは9と12の間である塩基性溶媒中で混合することにより得ら

10

20

30

40

50

れてもよい：

- ・この予備縮合された樹脂(化合物A2)、および
- ・化合物A1。

特に、芳香族ポリフェノール(化合物A2)をベースとするこの予備縮合された樹脂と化合物A1を、pHが好ましくは8と13の間、好ましくは9と12の間である水酸化ナトリウム水溶液のような塩基性溶媒中で徐々に混合する。全ての構成成分を、使用温度および目標とする特定の組成物に応じて変化してもよい時間、例えば1分と6時間の間で変化してもよい時間で、20と90の間、好ましくは20と60の間の温度で攪拌混合する。当業者であれば、特に芳香族ポリフェノールA2をベースとする上記予備縮合された樹脂の性質の関数として、所望する使用に適切な架橋および濃度を得るために、芳香族ポリフェノールA2と上記芳香族化合物A1をベースとする上記予備縮合された樹脂のモル量をどのようにして調整するかを知っているであろう。

10

【0076】

第2の実施態様において、上述したような予備縮合された樹脂、即ち、下記成分をベースとする予備縮合された樹脂を使用する：

- ・下記成分から選択される、少なくとも1種の化合物A1：

○少なくとも2個の官能基を含み、これらの官能基の一方はヒドロキシメチル官能基であり、他方はアルデヒド官能基またはヒドロキシメチル官能基である化合物A11、または

20

- 少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む化合物A12、または
- 化合物A11と化合物A12の混合物；および

・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担持する少なくとも1個の芳香核を含み、少なくとも1個の上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置は置換されていない少なくとも1種の芳香族ポリフェノールA2、例えばフロログルシノール。

この第2の実施態様において、本発明に従う芳香族ポリフェノールをベースとする上記予備縮合された樹脂を、第1の実施態様の芳香族ポリフェノールをベースとする上記予備縮合された樹脂と類似した条件下で調製する。次いで、本発明に従う芳香族ポリフェノールA2をベースとするこの予備縮合された樹脂を、第1の実施態様と類似の条件下で化合物A1と徐々に混合する。ここでも、当業者であれば、特に芳香族ポリフェノールA2をベースとする上記予備縮合された樹脂の性質の関数として、所望する使用に適切な架橋および濃度を得るために、芳香族ポリフェノールA2と上記化合物A1をベースとする予備縮合された樹脂のモル量をどのようにして調整するかを知っているであろう。

30

【0077】

第3の実施態様において、単一の分子の形態の本発明に従う芳香族ポリフェノールA2、例えばフロログルシノールを使用する。

第1の変形において、上記熱硬化性樹脂は、下記の工程によって得られる：

- ・単一の分子の形態の上記芳香族ポリフェノールA2を、pHが好ましくは8と13の間、好ましくは9と12の間である塩基性溶媒中で混合する工程、
- ・次いで化合物A1を添加する工程。

40

特に、上記芳香族ポリフェノールA2を、pHが好ましくは8と13の間、より好ましくは9と12の間である、水酸化ナトリウム水溶液のような塩基性溶媒中でまず混合する。

ある場合において、例えば比較的高濃度で、または酸性溶媒の場合、当業者は、上記芳香族ポリフェノールA2の沈殿を制限するよう、増粘剤、例えばカルボキシメチルセルロース、またはゲル化剤、例えばゼラチンを加えるための動機を見出すかもしれない。

次いで、化合物A1を添加する。特に、化合物A1を、第1の実施態様と類似の条件下で徐々に添加する。

第2の変形において、上記熱硬化性樹脂は、下記の工程によって得られる：

- ・化合物A1を、pHが好ましくは8と13の間、より好ましくは9と12の間である塩基性溶媒中で混合する工程、

- ・次いで単一の分子の形態の上記芳香族ポリフェノールA2を添加する工程。

50

【0078】

特に、化合物A1を、水溶液中、好ましくは、例えば、pHが好ましくは8と13の間、好ましくは9と12の間である、水酸化ナトリウム水溶液のような塩基性溶媒中でまず混合する。次いで、上記芳香族ポリフェノールA2を添加し、第1の実施態様と類似の条件下で上記成分を混合する。

芳香族ポリフェノールA2のモル量n2および化合物A1のモル量n1が、 $0.3 \frac{(n2 \cdot N2)}{(n1 \cdot N1)}$ 3、好ましくは $1 < \frac{(n2 \cdot N2)}{(n1 \cdot N1)} < 2$ となるように混合する。

前の3つの各実施態様において、上記芳香族ポリフェノールは、1個のヒドロキシル官能基を担持する少なくとも1個の6員芳香核を含み、上記ヒドロキシル官能基の2つのオルト位置、または上記ヒドロキシル官能基の少なくとも1つのオルト位置およびパラ位置が置換されていない芳香族モノフェノールによって全部または一部を置換できる。10

この場合、単一の分子の形態の化合物を使用する上述した第3の実施態様において、芳香族ポリフェノールA2のモル量n2、芳香族モノフェノールA2'のモル量n'2および芳香族化合物A1のモル量n1が、次いで、 $0.3 \frac{[(n2 \cdot N2) + (n'2 \cdot N'2)]}{(n1 \cdot N1)}$ 3、好ましくは $1 < \frac{[(n2 \cdot N2) + (n'2 \cdot N'2)]}{(n1 \cdot N1)} < 2$ となるように混合する。

これら3つの実施態様のいずれかにおいて、本発明の上記水性接着剤組成物を形成するために、RFL接着剤の分野における当業者に周知の一般的な手順に従って、上記不飽和エラストマーラテックスまたは(複数ある場合は)複数のラテックスに添加する前に、部分的に架橋した熱硬化性樹脂を水中に一般的に希釈する。20

【0079】

上記水性接着剤組成物を形成するこの工程の間、水性接着剤組成物のpHを、好ましくは8と13の間、より好ましくは9と12の間にして、上記不飽和エラストマーラテックスまたは複数のラテックスの一部の可能性のある沈殿を制限することを確実にする。

したがって、上記水性接着剤組成物を形成するこの工程の前の樹脂化工程の間に、中和された酸性溶媒若しくは中性溶媒または塩基性溶媒を使用する場合には、上記不飽和エラストマーラテックスまたは複数のラテックスを添加する前に、pHを8と13の間、好ましくは9と12の間にすることが可能になるように塩基を加え、上記不飽和エラストマーラテックスまたは複数のラテックスの一部の可能性のある沈殿を制限する。

例えば、上記接着剤組成物の上記構成成分を、次の順序で添加する：水、存在する場合は水溶性添加剤(例えばアンモニア水)、ラテックスまたは複数のラテックス(どの順序でもよい)、および部分的に架橋した熱硬化性樹脂(希釈済み)。30

混合物を1~30分間、例えば20で攪拌混合する。

熟成工程と呼ばれる最終製造工程の間、上記水性接着剤組成物を、最終的に使用する前に、室温(23)にて、典型的には1~数時間、または実に数日間までの範囲であり得る熟成時間の間保存する。

【0080】

本発明に従う導電性要素

本発明は、また、上記で定義された被覆導電性要素に関する。そのような導電性要素は、上記接着剤組成物をベースとする接着剤層で電気メッキすることによって被覆される。

上記導電性要素は、任意の寸法および/または任意の幾何学的形状を有し得る。特に、糸状であっても、ビーム、プレート、格子または金属織物の形であってもよい。40

タイヤ分野における使用を意図した好ましい実施態様において、上記導電性要素は金属要素、好ましくはワイヤー要素である。

上記金属ワイヤー要素は、1つの実施態様において、単一の元素金属モノフィラメントを含むことができる。もう1つの実施態様において、上記金属ワイヤー要素は、例えば編組または撚りによって、一緒に組み立てられた複数本の元素金属モノフィラメントを含む。複数本の元素金属モノフィラメントを含む金属ワイヤー要素の中で、挙げられる例としては層状ケーブルおよびマルチストランドケーブルが含まれる。各元素金属モノフィラメントは単一である、即ち、各元素金属モノフィラメントの構成成分は互いに分離できない。50

上記または各元素金属モノフィラメントは、より好ましくは、スチールコアを含む。上記スチールコアは一体構造である、即ち、例えば、ワンピースとして作られるかまたは成形される。

【0081】

「元素モノフィラメント」という用語は、その断面に対比して大きい長さを有する任意の細長い要素を意味し、この断面形状、例えば、円形、橍円形、長方形、正方形、さらには平坦形とはかわりはなく、このモノフィラメントは、直線状または非直線、例えば、撲り形または波形状であり得る。円形の場合、各モノフィラメントの直径は5mm未満であることが好ましい。上記または各元素モノフィラメントは、好ましくは、直径が0.05mmと0.50mmの間の円形断面を有する。

1つの変形において、上記金属要素は、その厚さに対比して大きい長さを有するストリップ、バンドまたはリボンである。そのような金属要素の厚さは、好ましくは2mm未満、より好ましくは1mm未満である。この厚さは、さらに好ましくは、0.1mmと0.8mmの間、特に0.15～0.5mmの範囲、さらに特に0.2～0.5mmの範囲、さらには特に0.25～0.45mmの範囲または0.15～0.35mmの範囲にある。そのような金属要素の幅は、1mmと15mmの間、より好ましくは1mmより大きく10mm以下、さらに好ましくは2.5～10mmの範囲、さらに好ましくは2.5～5mmである。

【0082】

1つの実施態様においては、上記接着層は、上記または各元素金属モノフィラメントのスチールコアを直接被覆する。上記接着剤層は、上記または各元素金属モノフィラメントの少なくとも一部を被覆する。したがって、上記接着剤層は、上記または各元素金属モノフィラメントを部分的または全体的に被覆できる。したがって、上記金属ワイヤー要素が单一の元素金属モノフィラメントを含む実施態様において、上記接着剤層は、このモノフィラメントのある部分或いはその全体を被覆できる。上記金属ワイヤー要素が複数本の元素金属モノフィラメントを含む実施態様において、上記接着剤層は、複数本の元素金属モノフィラメントを他のものを被覆せずに被覆することができ、或いは一部のまたは全ての上記元素金属モノフィラメントの特定の部分のみを被覆できる。

さらにもう1つの実施態様において、上記接着剤層は、上記または各元素金属モノフィラメントのスチールコアを直接被覆する金属コーティングの層を直接被覆する。上記金属コーティングの層の金属は、スチールとは異なる金属でできている。

さらに別の実施態様においては、上記接着剤層は、上記または各元素金属モノフィラメントのスチールコアを被覆する中間非金属接着層を直接被覆する。この実施態様の1つの変形において、この中間非金属接着層は、上記または各金属ワイヤー要素のスチールコアを直接被覆する金属コーティングの層を直接被覆する。一般に接着プライマーと知られるその非金属中間層は、上記接着剤組成物を含む接着剤層と組合せて、その金属ワイヤー要素のエラストマーマトリックスへの接着を改善することを可能にする。

【0083】

もう1つの実施態様において、上記接着剤層は、上記または各元素金属モノフィラメントのスチールコアを上記接着剤層で直接被覆する金属コーティングの層を直接被覆する。上記金属コーティングの層の金属は、スチールとは異なる金属でできている。

上記または各元素金属モノフィラメントのスチールコアの少なくとも一部を直接被覆する上記金属コーティングの層の金属は、好ましくは、亜鉛、銅、スズ、およびこれらの金属の合金から選ばれる。これらの金属の合金の例として、黄銅と青銅が挙げられる。

さらにもう1つの実施態様において、上記接着剤層は、上記または各元素金属モノフィラメントのスチールコアを被覆する非金属中間接着層を直接被覆する。この実施態様の1つの変形において、上記非金属中間接着層は、上記または各元素金属モノフィラメントのスチールコアを直接被覆する上記金属コーティングの層を直接被覆する。一般に接着プライマーと知られる非金属中間層は、上記接着剤組成物を含む上記接着剤層と組合せて、ワイヤー要素の上記エラストマーマトリックスへの接着を改善することを可能にする。そのような接着プライマーは、特定の織物繊維(特に、ポリエスチル繊維、例えば、PET、アラ

ミド、アラミド/ナイロン繊維)の予備サイジングのために当業者によって一般に使用されるものである。例えば、エポキシベースのプライマー、特にポリグリセロールポリグリジルエーテルをベースとするプライマーを使用することが可能である。ロックイソシアネートをベースとするプライマーを使用することも可能である。

【0084】

スチールは、パーライト、フェライト、オーステナイト、ベイナイト、マルテンサイトの微細構造、またはこれらの微細構造の混合物から生じる微細構造を有していてもよい。

スチールは、好ましくは0.2質量%～1質量%、より好ましくは0.3質量%～0.7質量%の範囲の炭素含有量を含む。

1つの実施態様において、使用するスチールは、0.5質量%未満、好ましくは限度を含めて0.05質量%以下、より好ましくは限度を含めて0.02質量%以下のクロムを含む。

ステンレススチールを使用するもう1つの実施態様において、そのスチールは、限度を含めて少なくとも0.5質量%、好ましくは限度を含めて少なくとも5質量%、好ましくは限度を含めて少なくとも15質量%のクロムを含む。

【0085】

本発明に従う使用

本発明は、上記の接着剤組成物の使用にも関する。

【0086】

本発明に従う被覆プロセス

本発明は、上記の被覆方法にも関する。

本発明の1つの実施態様において、上記被覆方法は、下記の工程を含む、少なくとも1つの導電性要素上に接着剤組成物を電気メッキする方法であり得る：

- ・上記導電性要素を上記接着剤組成物と接触させる工程、
- ・上記導電性要素と上記接着剤組成物との間に電位差を印加して、上記接着剤組成物をベースとする接着剤層で上記導電性要素を被覆する工程。

上記導電性要素上の上記接着剤組成物の接着剤組成物中に金属ワイヤー要素を浸漬する方法も想定し得る。

【0087】

本発明に従う複合体

本発明は、また、上記で定義されたエラストマー複合体に関する。そのエラストマーマトリックスは、少なくとも1種のエラストマーと別の構成成分を含むエラストマー組成物をベースとする。

上記エラストマー組成物は、好ましくは、ジエンエラストマーを含む。「ジエン」タイプのエラストマーまたはゴム(2つの用語は同義語である)は、一般に、ジエンモノマー(2つの共役または非共役炭素-炭素二重結合を担持するモノマー)から少なくとも部分的に生じるエラストマー(すなわち、ホモポリマーまたはコポリマー)を意味する。

上記エラストマー組成物は、単一のジエンエラストマーまたは複数のジエンエラストマーの混合物を含むことができ、そのジエンエラストマーは、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、またはさらにはエラストマー、例えば熱可塑性ポリマー以外のポリマーと組合せて使用することが可能である。

タイヤにおける使用を意図する第1の実施態様においては、上記エラストマー組成物は、ポリブタジエン(BR)、天然ゴム(NR)、合成ポリイソブレン(IR)、異なるブタジエンコポリマー、異なる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を含む。

【0088】

そのようなコポリマーは、より好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、後者は乳化重合(ESBR)にしても溶液重合(SSBR)にしても調製される、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)およびイソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)からなる群から選ばれる。

ベルトにおける使用を意図することが好ましい第2の実施態様においては、上記エラス

10

20

30

40

50

トマー組成物は、-オレフィンエチレンタイプのエラストマー、ポリクロロブレンエラストマーおよびこれらのエラストマーの混合物、他の1種以上のエラストマーからなる群から選ばれるエラストマーを含む。そのエラストマー組成物は、また、1種以上の他の成分を含んでもよい。

上記エチレン/-オレフィンタイプのエラストマーは、有利には、エチレン-プロピレンコポリマー(EPM)、エチレン-プロピレン-ジエンコポリマー(EPDM)およびこれらのコポリマーの混合物からなる群から選ばれる。

【0089】

上記エラストマー組成物は、好ましくは、補強用充填剤を含む。

補強用充填剤を使用する場合、タイヤの製造において、使用することのできるエラストマー組成物を補強するその能力について知られている任意のタイプの補強用充填剤、例えば、カーボンブラックのような有機充填剤、シリカのような補強用無機充填剤、或いはこれら2つのタイプの充填剤のブレンド、特に、カーボンブラックとシリカのブレンドを使用できる。

タイヤにおいて、通常使用するカーボンブラック(「タイヤ級」ブラック類)の全てがカーボンブラックとして適している。さらに詳細には、例えば、100、200または300シリーズの補強用カーボンブラック類(ASTM級)が挙げられる。

カーボンブラックをイソブレンエラストマーと共に使用する場合、これらのカーボンブラックは、例えば、マスター・バッチの形で、イソブレンエラストマー中に既に混入させていてもよい(例えば、出願WO 97/36724号またはWO 99/16600号を参照されたい)。

カーボンブラック以外の有機充填剤の例としては、出願WO-A-2006/069792号およびWO-A-2006/069793号に記載されているような官能化ポリビニル芳香族有機充填剤を挙げることができる。

【0090】

「補強用無機充填剤」という用語は、本出願においては、定義によれば、その色合いおよびその由来(天然または合成)に関わりなく、カーボンブラックと対比して「白色充填剤」、「透明充填剤」とも、または「非黒色充填剤」としても知られ、それ自体単独で、中間カップリング剤以外の手段によることなく、エラストマー組成物を補強することのできる、換言すれば、その補強役割において、通常のタイヤ級カーボンブラックと置き換わることのできる、任意の無機または鉱質充填剤を意味するものと理解すべきである。そのような充填剤は、一般に、知られている通り、その表面でのヒドロキシル(-OH)基の存在に特徴を有する。

補強用無機充填剤を供給する物理的状態は、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ビーズまたは任意の他の適切な濃密化形のいずれの形状であれ重要ではない。勿論、「補強用無機充填剤」という用語は、種々の補強用無機充填剤、特に、下記で説明するような高分散性シリカ質および/またはアルミナ質充填剤の混合物も意味するものとする。

シリカ質タイプの鉱質充填剤、特にシリカ(SiO₂)、またはアルミナ質タイプの鉱質充填剤、特にアルミナ(Al₂O₃)は、補強用無機充填剤として特に適している。使用するシリカは、当業者にとって既知の任意の補強用シリカ、特に、共に450m²/g未満、好ましくは30~400m²/gであるBET表面積とCTAB比表面積を示す任意の沈降またはヒュームドシリカであり得る。高分散性沈降シリカ(「HDS」)としては、例えば、Evonik社からのUltrasil 7000およびUltrasil 7005シリカ類、Rhodia社からのZeosil 1165MP、1135MPおよび1115MPシリカ類、PPG社からのHi-Sil EZ150Gシリカ、Huber社からのZeopol 8715、8745または8755シリカ類、または、出願WO 03/16837号に記載されているような高比表面積を有するシリカ類が挙げられる。

【0091】

最後に、当業者であれば、この項において、説明した補強用無機充填剤と等価の充填剤として、もう1種の、特に有機性を有する補強用充填剤を、この補強用充填剤がシリカのような無機層で被覆されているか、或いは、その表面に、充填剤とエラストマー間の結合を形成させるためにカップリング剤の使用を必要とする官能部位、特にヒドロキシル部位

10

20

30

40

50

を含むかを条件として使用し得ることを理解されたい。

補強用充填剤全体(カーボンブラックおよび/またはシリカのような補強用無機充填剤)の含有量は、好ましくは5～120phr、より好ましくは5～100phr、さらに好ましくは5～90phrの範囲内である。

カーボンブラックは、有利には、単独の補強用充填剤または主要補強用充填剤を構成し得る。勿論、1種のみのカーボンブラックまたは異なるASTM級の数種のカーボンブラックのブレンドを使用することは可能である。また、カーボンブラックは、他の補強用充填剤、特に上述したような補強用無機充填剤、特に、シリカとのブレンドとしても使用し得る。

無機充填剤(例えば、シリカ)を、上記ゴム組成物において、単独でまたはカーボンブラックとのブレンドとして使用する場合、その含有量は、0～70phr、好ましくは0～50phr、特に5～70phrの範囲内であり、さらに好ましくは、この割合は、5～50phr、特に5～40phrで変動する。

【0092】

上記エラストマー組成物は、好ましくは、種々の添加剤を含む。

また、上記ゴム組成物は、例えば、可塑剤または增量剤オイル(後者は本質的に芳香族性または非芳香族性のいずれかである)、顔料、オゾン劣化防止ワックス、化学オゾン劣化防止剤、酸化防止剤のような保護剤、疲労防止剤或いは接着促進剤のような、タイヤの製造を意図するエラストマー組成物において、慣用的に使用する標準の添加剤の全部または一部も含み得る。

上記エラストマー組成物は、好ましくは架橋系、より好ましくは加硫系を含む。

タイヤにおける使用を意図することが好ましい第1の実施態様においては、上記エラストマー組成物は加硫系を含む。

上記加硫系は、イオウ供与剤、例えばイオウを含む。

上記加硫系は、好ましくは、酸化亜鉛およびステアリン酸のような加硫活性化剤を含む。

上記加硫系は、好ましくは、加硫促進剤および/または加硫遮延剤を含む。

上記複合体は、有利には、上記エラストマーマトリックスが、1～5phrの範囲の含有量の分子イオウを含む架橋系を含むエラストマー組成物をベースとするようなものである。「分子硫黄」という用語は、Sn化合物($n > 2$)に由来するイオウを意味する。詳しくは、本発明者らは、接着剤組成物による接着と硫化銅や硫化亜鉛の樹枝状結晶による接着との間に競合があると仮定している。ここでこの競合は、一般的なレベルの接着を低下させる傾向がある。エラストマーマトリックス中に存在するイオウ含有量が減少すればするほど、この競合が減少し、接着剤組成物単独により接着レベルがより有利になる。

【0093】

上記エラストマー組成物の架橋系における分子イオウの含有量は、非常に有利には、4phr以下、好ましくは3phr以下、より好ましくは2.5phr以下である。上記接着剤組成物による接着と硫化銅や硫化亜鉛の樹枝状結晶による接着との間の競合をさらに減らすことに加えて、より高いイオウレベルが使用された場合に発生する早期加硫リスクを回避しながら、室温でのエラストマー組成物の貯蔵時間が改善される。

上記エラストマー組成物の架橋系の分子イオウ含有量は、非常に有利には、1.5phr以上、好ましくは2phrである。

そのイオウ含有量は、Thermo Scientific Flash 2000マイクロアナライザーを使用した元素分析により測定される。その分析は、サンプルの燃焼工程および形成された化合物の分離工程を含む。

約1mgのサンプルがマイクロアナライザーに導入され、そこで酸素下で1000のフラッシュ燃焼が行われる。次いで、形成されたガスは、過剰の酸素と無水タンゲステン触媒により酸化される。引き続き、銅を通過させることによる還元工程により、過剰な酸素を捕捉し、窒素酸化物をN₂に、亜硫酸塩を二酸化イオウSO₂に還元することが可能である。水が捕捉され、形成された化合物N₂、CO₂およびSO₂は、引き続き、クロマトグラフカラムで

10

20

30

40

50

分離され、次いでカタロメーターで検出される。総イオウは、標準で較正した後、SO₂ピークの面積を測定することにより定量される。

【0094】

上記加硫促進剤、遅延剤および活性化剤の組合せは、0.5~15phrの範囲内の好ましい含有量で使用する。上記加硫促進剤(1種以上)は、0.5~12phrの範囲内の好ましい含有量で使用する。

実際の架橋系は、好ましくは、イオウと、一次加硫促進剤、特に、スルフェンアミドタイプの促進剤とをベースとする。この加硫系に、各種既知の二次加硫促進剤または加硫活性化剤、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導体(特に、ジフェニルグアニジン)などを添加する。

(一次または二次)促進剤としては、イオウの存在下にジエンエラストマーの加硫促進剤として作用することのできる任意の化合物、特に、チアゾールタイプの促進剤およびその誘導体並びにチウラムタイプおよびジチオカルバミン酸亜鉛タイプの促進剤を使用し得る。これらの促進剤は、さらに好ましくは、2-メルカプトベンゾチアゾールジスルフィド(「MBTS」と略記する)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「CBS」と略記する)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「DCBS」と略記する)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「TBBS」と略記する)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンイミド(「TBSI」と略記する)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(「ZBEC」と略記する)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。好ましくは、上記スルフェンアミドタイプの一次促進剤を使用する。

ベルトにおける使用を意図することが好ましい第2の実施態様においては、上記架橋系は実質的にイオウを含まず、有利には過酸化物、好ましくは有機過酸化物を含む。有利には、過酸化物含有量は0.5~8phrの範囲である。上記架橋系は、有利には、共架橋剤、好ましくはイオウまたはトリアリルシアヌレートを含む。上記共架橋剤の含有量は、有利には、0.5~5phrの範囲である。

【0095】

本発明に従うタイヤ

上述のように、本発明はタイヤにも関する。本発明のエラストマー複合体は、全てのタイプの車両、特に乗用車または産業用車両、大型貨物車両等のタイヤの補強に有利に使用可能である。

【0096】

本発明に従うベルト

上述のように、本発明はベルトにも関する。例えば、そのようなベルトは動力伝達ベルトであり得る。

本発明は、非限定的な例としてのみ示され、図面を参照して行われる下記の説明を読むことでより良く理解されるであろう：

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】本発明に従うタイヤの図である。

【図2】本発明に従うベルトの図である。

【0098】

添付の図1は、乗用車タイプの車両の本発明に従うタイヤの半径方向断面を(特定の縮尺に従うことなく)非常に略図的に示している。

このタイヤ1は、クラウン補強材即ちベルト6により補強されたクラウン2、2枚の側壁3および2本のビード4を含み、これらのビード4の各々は、ビードワイヤー5により補強されている。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本のビードワイヤー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

10

20

30

40

50

れている通り、例えば織物製の「ラジアル」コードにより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。

本発明のこのタイヤ1は、例えば、少なくとも1つのクラウン補強材6が導電性要素、ここでは本発明に従う被覆金属ワイヤー要素またはエラストマー複合体を含めるという本質的な特徴を有する。本発明の可能な実施態様の別の例によれば、これらは、例えば、導電性要素、ここでは被覆金属ワイヤー要素から全体的または部分的に構成され得るビードワイヤーである。

10

【0099】

図2は、伝動ベルトPを示している。伝動ベルトPは、任意の部材を回転駆動するためのものである。伝動ベルトPは、エラストマーマトリックスで製造され、被覆金属補強要素Rが埋込まれたエラストマーボディ20を含む。伝動ベルトPは、エラストマーボディ20と接触するよう配置された機械的駆動層22も含む。機械的駆動層22には、ベルトPの長手方向Xに実質的に垂直な一般的な方向Yにそれぞれ延びる複数個のリブ24が設けられている。各リブ24は、断面が台形形状を有する。リブ24の一般的な方向は互いに実質的に平行である。リブ24は、ベルトPの全長にわたって延びている。これらのリブ24は、例えばベルトが取り付けられるプーリーによって担持される補完的な形状の凹部または溝に係合するように意図されている。

20

【0100】

エラストマーボディ20は、一方では第1のエラストマーマトリックスで製造された第1のエラストマーレン26により形成され、他方では第2のエラストマーマトリックスで製造された第2のエラストマーレン28により形成される。機械的駆動層22は、第3のエラストマーマトリックスで製造された第3の層により形成される。

各第1および第2のエラストマーマトリックスは、それぞれ第1および第2のエラストマーボードをベースとし、それぞれが補強用充填剤、ここではカーボンブラック(10~100phr)、-不飽和有機酸金属塩、ここではモノメタクリル酸亜鉛(2~50phr)、補強用充填剤の分散剤(1~10phr)、酸化防止剤(0.5~8phr)、有機過酸化物(0.5~8phr)、架橋助剤(0.5~5質量phr)および可塑剤(1~20質量phr)を含む。

30

第1および第2エラストマーボードの少なくとも一方、したがってエラストマーボディ20は、-オレフィンエチレンタイプのエラストマー、ポリクロロブレン(CR)エラスト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少なくとも1種のエラストマーも含む。この場合、各第1および第2エラストマーボードは、天然ゴム(NR)とエチレン-プロピレン-ジエンコポリマー(EPDM)の混合物を含み、天然ゴムの割合は30phr未満である。

【0101】

第3のエラストマーマトリックスは、エチレン/-オレフィン型エラストマー、水素化ニトリルエラストマー(HNBR)、ニトリルエラストマー(NBR)、アルキル基を有するクロロスルホン化ポリエチレン(ACSM)、ポリクロロブレンエラストマー(CR)、ポリブタジエン(BR)、天然ゴム(NR)、合成ポリイソブレン(IR)、ブタジエン-スチレンコポリマー(SBR)、イソブレン-ブタジエンコポリマー(BIR)、イソブレン-スチレンコポリマー(SIR)、ブタジエン-スチレン-イソブレンコポリマー(SBIR)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少なくとも1種のエラストマーを含む第3のエラストマーボードをベースとする。ここで、第3のエラストマーマトリックスのエラストマーボードは、エチレン/-オレフィン型エラストマー、ポリクロロブレンエラストマー(CR)、ポリブタジエン(BR)、天然ゴム(NR)、ブタジエン-スチレンコポリマー(SBR)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。ここで、第3のエラストマーマトリックスのエラストマーボードは、エチレン/-オレフィン型エラストマー、例えば、エチレン-プロピレンコポリマー(EPM)、エチレン-プロピレン-ジエンコポリマー(E

40

50

PDM)またはこれらのコポリマーの混合物である。本発明に従うベルトPは、例えば、複数の被覆導電性要素、ここでは金属ワイヤー要素、R、および本発明に従うエラストマー複合体20を含むという本質的な特徴を有する。

本発明は、勿論、上記の対象物、すなわち、未硬化状態(架橋前)および硬化状態(架橋後)の両方で、エラストマー複合体およびそれを含むタイヤまたはベルトに関する。

【0102】

比較試験

接着試験

各ワイヤー導電性要素は、真鍮の金属層で被覆されたスチールコアを含む単一の元素金属モノフィラメントを含む。より好ましくは、上記元素金属モノフィラメントまたは各元素金属モノフィラメントは、スチールコアを含む。そのスチールは、例えば0.2質量%～1.2質量%、好ましくは0.3質量%～1質量%、より好ましくは0.3質量%～0.7質量%の炭素を含む。そのスチールは、また、Cr、Ni、Co、V、または他の様々な既知の要素のような特定の合金元素を含んでもよい(例えば、Research Disclosure 34984 - 「Micro-alloyed steel cord constructions for tyres」 - May 1993、Research Disclosure 34054 - 「High tensile strength steel cord constructions for tyres」 - August 1992)を参照されたい)。この場合、0.7%の炭素を含む従来のスチールが使用される。

各ワイヤー金属要素は、従来の浸漬プロセスまたは本発明に従う電気メッキプロセスに従って試験接着剤組成物で被覆した。被覆された各ワイヤー導電性要素は、180°の乾燥オーブンで30秒間乾燥した。次に、その接着剤組成物を、被覆されたスチール補強要素を240°の処理炉に30秒間通すことにより架橋させた。次いで、このように被覆された各スチール補強要素をエラストマーマトリックスに埋込み、このように形成された複合体を加硫熱処理により加硫した。

【0103】

この場合、上記エラストマーマトリックスは、100phrの天然ゴム、70phrのカーボンブラック300シリーズ、1.5phrのN-1,3-ジメチルブチル-N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、1phrのコバルト塩、および0.9phrのステアリン酸、2.2phrの不溶性分子イオウ、0.8phrのN-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルファミドおよび7.5phrのZnOを含む架橋系を含むエラストマー組成物をベースとする。

上記加硫されたエラストマーマトリックスは、より正確には、寸法が200mm×12.5mm、厚さが7mmの、硬化前に互いに貼り付けた2枚のプレートからなるゴムブロックである(その結果、得られるブロックの厚みは14mmである)。このブロックの製造の間、その被覆されたワイヤー導電性要素(合計15本の長さ)を未硬化状態の2枚の上記ゴムプレートの間に等間隔で入れ、その後の引張りに充分な長さで、これらのプレートのいずれかの側面上にワイヤー導電性要素の末端が突出るようにする。次いで、そのワイヤー導電性要素を含むブロックを適切な鋳型に置き、その後圧力下で硬化させる。その硬化時間と温度を、意図する試験条件に調節し、当業者の裁量に委ねる; 例として、この場合、上記ブロックは160°で20分間実施される。

【0104】

複合体T0は、接着剤層を含まない真鍮メッキスチールモノフィラメントを含む対照複合体である。

複合体T1は、フロログルシノールおよび1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒドをベースとする樹脂を含む接着剤組成物を含む接着剤層で被覆された真鍮メッキスチールモノフィラメントを含む複合体である。

複合体C1は、 Na_3PO_4 およびフロログルシノールと1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒドをベースとする樹脂を含む接着剤組成物を含む接着剤層で被覆された真鍮メッキスチールモノフィラメントを含む複合体である。

硬化後の冷却直後に各複合体の被覆されたスチール補強要素を引き離すための引き離し力(Fmax0と表記)と55°、湿度90%、14日間の熱老化後の各複合体の被覆されたスチール補強要素を引き離すための引き離し力(Fmax14と表記)を測定することにより、接着レベル

10

20

30

40

50

を評価する。2つの引き離し力(F_{max0} および F_{max14})について、許容可能な接着値を100に設定した。この許容値は初期段階と熱老化後の両方で充分な接着を確実にするための最小許容力に対応している。100よりも大きい値は、改善された結果、即ち、最小許容力よりも大きい引き離し力を示している。100未満の値は、低下した結果、即ち、引き離し力が最小許容力よりも小さいことを示している。

上記の様々な複合体の接着剤組成物を、対応する結果と一緒に下記の表1に示す。

【0105】

表1

接着剤組成物	T0	T1	C1
化合物A1			
1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド(1)	-	0.89	0.71
化合物A21/A22			
フロログルシノール(2)	-	1.67	1.33
水酸化ナトリウム(3)	-	0.76	-
エラストマーラテックス：			
NR (4)	-	6.43	6.43
SBR (5)	-	3.24	3.24
VP-SBR (6)	-	6.48	6.48
アンモニア水(7)	-	0.55	0.55
リン酸ナトリウム(8)	-	-	0.75
接着剤組成物の全固形分含有量	-	19.5	19.5
水の質量	-	80.5	80.5
複合体についての接着試験			
硬化後の冷却後20°Cにおける F_{max0}	69	119	110
14日間後20°Cにおける F_{max14}	NM	88	113

(1)1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド(ABCR社から；純度98%)、

(2)フロログルシノール(Alfa Aesar社から；純度99%)、

(3)水酸化ナトリウム(Aldrich社から；30%に希釈されている)、

(4)NRラテックス(Bee tex社からの「Trang Latex」；61質量%に希釈されている)、

(5)ラテックスSBR(Jubilant社からの「Encord-201」；41質量%に希釈されている)、

(6)ビニルピリジン-スチレン-ブタジエンラテックス(Eliokemからの「VP 106S」；41%に希釈されている)、

(7)アンモニア水(Aldrich社から；21%に希釈されている)、

(8) Na_3PO_4 リン酸ナトリウム(Aldrich社から；純度99%)

【0106】

表記「NM」(「測定せず」を意味する)は、値が測定されていないか意味がないことを示している。

対照複合体T0は、エラストマーラテックスのイオウ含有量が比較的低く、硫化銅および硫化亜鉛の樹枝状結晶による接着力が低いため、初期接着力が不充分である。

本発明に従う複合体C1は、対照複合体T0よりも大きく、許容可能な接着値よりも大きい初期接着力 F_{max0} を有することに留意されたい。

熱および湿潤老化後、複合体T1の引き離し力 F_{max14} が急激に減少するのに対し、本発明の複合体C1では予想外に低下しないことが観察される。

これらの試験により、被覆されたスチールワイヤーの、リン酸塩を含まない接着剤組成物によるエラストマーラテックスへの接着は、時間とともに低下するのに対し、リン酸塩を含む接着剤組成物が、驚くべきことに、初期接着性が高く、長期にわたって持続する

10

20

30

40

50

ことが可能であることが確認される。

本発明は、上記の実施態様に限定されない。

それぞれがスチールコアを含む複数個の元素金属モノフィラメントを被覆することを想定することもできる。1つの実施態様においては、その元素金属モノフィラメントは一緒に組み立てられ、その後、その元素金属モノフィラメントは集合的にその接着剤組成物で被覆される。もう1つの実施態様においては、各元素金属モノフィラメントは、その接着剤組成物で個別に被覆され、その後、その元素金属モノフィラメントは一緒に組み立てられる。

【0107】

元素金属モノフィラメントのスチールコアまたは金属被覆層を直接被覆する非金属中間接着剤層で被覆される元素金属モノフィラメントを想定することもでき、その後、その接着剤組成物の層がこの非中間接着剤層またはその金属被覆層金属を直接被覆する。

本発明に従わない別の実施態様においては、その補強要素は、下記の成分を含む、水性接着剤組成物をベースとする接着剤層で被覆される：

- 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および天然ゴムを含む少なくとも1種の不飽和エラストマーラテックス、

- レゾルシノールおよびホルムアルデヒドをベースとする少なくとも1種の樹脂、および

- その水性接着剤組成物の0.15%～0.90%の範囲の質量含有量であるような少なくとも1種のリン酸亜鉛。

本発明に従わないこの実施態様においては、そのリン酸亜鉛は、その水性接着剤組成物の0.20%～0.75%の範囲の質量含有量であり、これは分散剤を使用する必要性を回避する。

特に、本発明とは対照的に、リン酸亜鉛は標準温度および圧力条件下では水に溶けない。そのリン酸亜鉛は、長期にわたって接着を持続すること可能にしないが、それにもかかわらず、同時にその複合体を安定に保ちながら、被覆された補強要素に、リン酸亜鉛を含まない類似の水性接着剤組成物で被覆された同じ補強要素と比較して改善された耐食性を与えることを可能にする。

10

20

【図1】

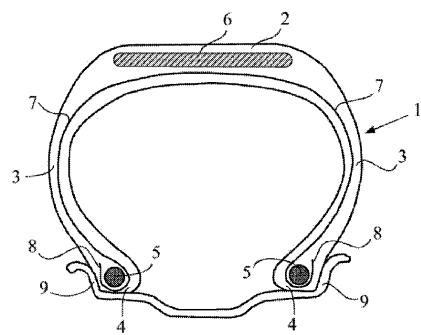


Fig. 1

【図2】

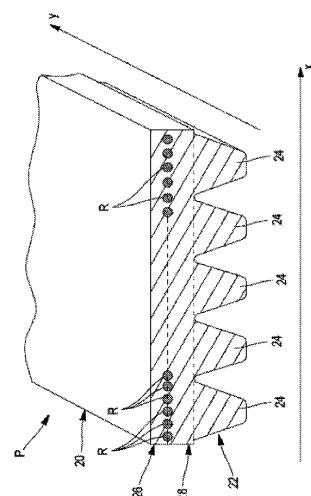


Fig. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																															
				International application No PCT/FR2018/052308																											
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09J161/06 C08G8/04 C09J161/12 B60C9/00 D07B1/16 F16G1/12 ADD. C08K3/32																															
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																															
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J C08K C08G B60C D07B F16G																															
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																															
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																															
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">CN 105 368 355 A (SUZHOU GAIDE FINE MAT CO LTD) 2 March 2016 (2016-03-02) example 1 paragraph [0004]</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">----- JP 2006 089545 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 6 April 2006 (2006-04-06) example 1</td> <td style="padding: 2px;">14,15</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="padding: 2px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 2003/018117 A1 (MOWREY DOUGLAS H [US] ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) exemple 1, tableau, composition 1 claim 4 page 4, alinéa [0033]</td> <td style="padding: 2px;">12-15</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="padding: 2px;">14,15</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 2016/376481 A1 (FUKUZAWA SHIGEHARU [JP] ET AL) 29 December 2016 (2016-12-29) example 1</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;"></td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="padding: 2px;">-/-</td> </tr> </tbody> </table>					Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 105 368 355 A (SUZHOU GAIDE FINE MAT CO LTD) 2 March 2016 (2016-03-02) example 1 paragraph [0004]	1-13	Y	----- JP 2006 089545 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 6 April 2006 (2006-04-06) example 1	14,15	X	-----	1-11	A	US 2003/018117 A1 (MOWREY DOUGLAS H [US] ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) exemple 1, tableau, composition 1 claim 4 page 4, alinéa [0033]	12-15	Y	-----	14,15	A	US 2016/376481 A1 (FUKUZAWA SHIGEHARU [JP] ET AL) 29 December 2016 (2016-12-29) example 1	1-13	A	-----	1-15		-----	-/-
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																													
X	CN 105 368 355 A (SUZHOU GAIDE FINE MAT CO LTD) 2 March 2016 (2016-03-02) example 1 paragraph [0004]	1-13																													
Y	----- JP 2006 089545 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 6 April 2006 (2006-04-06) example 1	14,15																													
X	-----	1-11																													
A	US 2003/018117 A1 (MOWREY DOUGLAS H [US] ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) exemple 1, tableau, composition 1 claim 4 page 4, alinéa [0033]	12-15																													
Y	-----	14,15																													
A	US 2016/376481 A1 (FUKUZAWA SHIGEHARU [JP] ET AL) 29 December 2016 (2016-12-29) example 1	1-13																													
A	-----	1-15																													
	-----	-/-																													
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																													
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																															
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																															
Date of the actual completion of the international search 4 January 2019		Date of mailing of the international search report 14/01/2019																													
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Barrère, Matthieu																													

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052308

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2017/174006 A1 (MICHOUDE CLÉMENT [FR] ET AL) 22 June 2017 (2017-06-22) claim 37 table 1 -----	14,15
A		1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2018/052308

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
CN 105368355	A	02-03-2016	NONE		
JP 2006089545	A	06-04-2006	NONE		
US 2003018117	A1	23-01-2003	CA 2449801 A1 US 2003018117 A1 WO 03002685 A1	09-01-2003 23-01-2003 09-01-2003	
US 2016376481	A1	29-12-2016	AU 2014362895 A1 JP 2015113385 A US 2016376481 A1 WO 2015087513 A1	09-06-2016 22-06-2015 29-12-2016 18-06-2015	
US 2017174006	A1	22-06-2017	CN 105980144 A CN 108641624 A EP 3102407 A1 FR 3017070 A1 JP 2017514010 A PL 3102407 T3 US 2017174006 A1 WO 2015118041 A1	28-09-2016 12-10-2018 14-12-2016 07-08-2015 01-06-2017 30-05-2018 22-06-2017 13-08-2015	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052308

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09J161/06 C08G8/04 C09J161/12 B60C9/00 D07B1/16 F16G1/12 ADD. C08K3/32				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09J C08K C08G B60C D07B F16G				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*		Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	
X		CN 105 368 355 A (SUZHOU GAIDE FINE MAT CO LTD) 2 mars 2016 (2016-03-02) exemple 1 alinéa [0004]	1-13	
Y		-----	14, 15	
X		JP 2006 089545 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 6 avril 2006 (2006-04-06) exemple 1	1-11	
A		-----	12-15	
Y		US 2003/018117 A1 (MOWREY DOUGLAS H [US] ET AL) 23 janvier 2003 (2003-01-23) exemple 1, tableau, composition 1	14, 15	
A		revendication 4 page 4, alinéa [0033]	1-13	
A		US 2016/376481 A1 (FUKUZAWA SHIGEHARU [JP] ET AL) 29 décembre 2016 (2016-12-29) exemple 1	1-15	
		-----	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents			<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 4 janvier 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 14/01/2019		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Barrère, Matthieu		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/FR2018/052308
--

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2017/174006 A1 (MICHOUUD CLÉMENT [FR] ET AL) 22 juin 2017 (2017-06-22) revendication 37 tableau 1 -----	14,15
A		1-13
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052308

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
CN 105368355	A	02-03-2016	AUCUN		
JP 2006089545	A	06-04-2006	AUCUN		
US 2003018117	A1	23-01-2003	CA 2449801 A1 US 2003018117 A1 WO 03002685 A1	09-01-2003 23-01-2003 09-01-2003	
US 2016376481	A1	29-12-2016	AU 2014362895 A1 JP 2015113385 A US 2016376481 A1 WO 2015087513 A1	09-06-2016 22-06-2015 29-12-2016 18-06-2015	
US 2017174006	A1	22-06-2017	CN 105980144 A CN 108641624 A EP 3102407 A1 FR 3017070 A1 JP 2017514010 A PL 3102407 T3 US 2017174006 A1 WO 2015118041 A1	28-09-2016 12-10-2018 14-12-2016 07-08-2015 01-06-2017 30-05-2018 22-06-2017 13-08-2015	

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 6 0 C 9/00 (2006.01) B 6 0 C 9/00 J

(81) 指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(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 100215670
 弁理士 山崎 直毅

(72) 発明者 ミシュー クレマン
 フランス 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 プヌマティーク ミシュラン
 シービーエス / シーオーアールピー / ジェイ / ピーアイ エフ 3 5

(72) 発明者 ドアノー ダヴィド
 フランス 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 プヌマティーク ミシュラン
 シービーエス / シーオーアールピー / ジェイ / ピーアイ エフ 3 5

F ターム(参考) 3D131 AA39 AA40 AA60 BA18 BB01 BC36 DA31 HA12
 4J033 CA04 CA05 CA13 CA14 CA18 CB22 CB23 HB09
 4J040 CA002 EB021 GA05 GA06 HA286 MA02 MA12 NA16