(19)日本国特許庁(JP)

# (12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7615517号
(P7615517)

(45)発行日　令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日　令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類

| | |
|---|---|
| *Ｄ０６Ｍ　13/03　(2006.01)* | Ｄ０６Ｍ　13/03 |
| *Ｄ０６Ｍ　15/643 (2006.01)* | Ｄ０６Ｍ　15/643 |
| *Ｄ０６Ｍ　101/36　(2006.01)* | Ｄ０６Ｍ　101:36 |

ＦＩ

請求項の数　11　（全20頁）

(21)出願番号　特願2023-75973(P2023-75973)
(22)出願日　令和5年5月2日(2023.5.2)
(62)分割の表示　特願2021-49154(P2021-49154)の分割
原出願日　平成28年8月18日(2016.8.18)
(65)公開番号　特開2023-99165(P2023-99165A)
(43)公開日　令和5年7月11日(2023.7.11)
審査請求日　令和5年5月16日(2023.5.16)
(31)優先権主張番号　62/206,611
(32)優先日　平成27年8月18日(2015.8.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　62/316,000
(32)優先日　平成28年3月31日(2016.3.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関
最終頁に続く

(73)特許権者　518055925
ユニバーシティ オブ マサチューセッツ
アマースト
アメリカ合衆国、マサチューセッツ州０１００３、アマースト、ノース プレザント ストリート ７１５
(73)特許権者　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋三丁目１番１号
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷 保
(72)発明者　カンバルギ ニハル
アメリカ合衆国、マサチューセッツ州０１００３、アマースト、ユニバーシティ オブ マサチューセッツ、ガヴァナーズ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　アラミド繊維の改質方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アラミド繊維のエラストマー材料への接着性を改善する方法であって、

（ａ）．アラミド繊維をカップリング剤流体に接触させることと、

（ｂ）．アラミド繊維を該流体から取り出すことと、

（ｃ）．アラミド繊維を乾燥させること、を含み、

前記カップリング剤が、ジビニル置換された環式化合物、又は、ビニル置換されたシリコーンであって、１０００未満の分子量（Ｍｗ）を有する低分子量シリコーンである、方法。

【請求項２】

前記アラミド繊維は、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）又はポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）である、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記工程（ａ）のカップリング剤流体は、溶媒と混合されているカップリング剤である、請求項１に記載の方法。

【請求項４】

前記溶媒は、有機溶媒である、請求項３に記載の方法。

【請求項５】

前記溶媒は、超臨界二酸化炭素である、請求項３に記載の方法。

【請求項６】

前記アラミド繊維は、ゴム組成物に対する０．８ＭＰａを上回る接着性を有し、

前記接着性は、インストロン引張試験機を使用して実施した接着性試験による接着性であって、前記アラミド繊維に固定量の１５０回転／メートルの撚りをかけ、その後、前記アラミド繊維を下記ゴム組成物の２つのストリップの間に配置して行った接着性試験による接着性である、請求項１に記載の方法。
＜ゴム組成物＞
１００ｐｈｒの天然ゴム、６５ｐｈｒのカーボンブラック、１０ｐｈｒのナフテン油、１．３ｐｈｒのステアリン酸、５ｐｈｒの酸化亜鉛、１．２ｐｈｒの硫黄、０．８ｐｈｒのＮ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゾチアゾール－２－スルホンアミド（ＴＢＢＳ）、および１．３ｐｈｒの２，２´－ジチオビスベンゾチアゾール（ＭＢＴＳ）からなるゴム組成物
【請求項７】
前記工程（ａ）の前に、前記アラミド繊維を酸溶液と接触させる、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記工程（ａ）の前に、前記アラミド繊維を液体内で照射する、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
工程（ａ）の前に、一定の張力をアラミド繊維に加えた状態でアラミド繊維を３０°より大きな角度で曲げる、請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記アラミド繊維は、カップリング剤流体に少なくとも３０分間接触させたアラミド繊維である、請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
前記ジビニル置換された環式化合物が、ジビニルベンゼンである、請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、２０１５年８月１８日出願の米国特許仮出願第６２／２０６，６１１号及び２０１６年３月３１日出願の米国特許仮出願第６２／３１６，０００号の優先権を主張し、それらの内容全体が、参照により本明細書に組み込まれる。
本開示は、アラミド繊維表面を改質して、粗さ及びエラストマー材料、例えば、ゴム含有組成物に対する接着性を改善する方法に関する。本開示は、更に、加硫された製品、例えばタイヤ及びベルトを製造する際の、表面が改良されたアラミド繊維の使用に関する。
【背景技術】
【０００２】
繊維は、様々なエラストマー材料及び関連製品、例えばゴムタイヤ又はベルトの強度及び耐久性を高めるための強化部材として一般に使用されている。ケブラー繊維等のアラミド繊維は、その高い結晶性及び平滑な外側表面のため、エラストマーへの不十分な接着性を示すことがある。繊維の表面は、また、化学的に不活性であり得、その他の物質への接着性を更に低下させる。エラストマー及び強化マトリックスとの接触面において十分な接着性を欠くことで、材料性能が不十分となることが多く、エラストマー材料の潜在的な用途を制限し得る。
【０００３】
エラストマー材料への接着性を向上させるため、繊維の表面改質及び処理の試みがなされてきた。例えば、プラズマ処理では、繊維表面での活性化エネルギーを増加させること、又は繊維表面をエッチングしてその粗さを増加させることによって、ゴムの接着性を増加させ得る。接着性を高めるその他の方法としては、コーティング又は接着剤を使用することが挙げられる。コーティング又は接着剤は、通常はアラミドコードへと適用され、繊維を包む材料とより相溶性がある外側表面を形成する。接着剤システムは多数の工程を含み得、新規材料をゴム製品又は繊維に導入する必要があり、これらはいずれも、製品の製造に伴う時間及びコストを増加させる可能性がある。
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本開示の目的は、従来技術に関する１つ以上の問題を軽減又は克服することである。酸、マイクロ波、機械的曲げ、カップリング剤との接触及びこれらの組み合わせを伴うアラミド繊維の処理は、有益なことに、アラミド繊維表面を改質し、繊維表面のエラストマー材料への接着性を高めることができるということが見出されている。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
第１の態様は、アラミド繊維表面の改質方法である。方法は、（ａ）アラミド繊維を所定期間、酸溶液と接触させ、前処理されたアラミド繊維を形成することと、（ｂ）工程（ａ）のアラミド繊維を、酸溶液から取り出し、前処理されたアラミド繊維を液体に浸漬することと、（ｃ）液体中の前処理されたアラミド繊維を照射し、アラミド繊維表面を改質することと、（ｄ）アラミド繊維を液体から取り出すこと、を含む。
【０００６】
態様１の一例では、アラミド繊維はポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）である。
【０００７】
態様１の別の例では、アラミド繊維はポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）である。
【０００８】
態様１の別の例では、酸は、塩酸、硝酸、硫酸、臭化水素酸、リン酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。
【０００９】
態様１の別の例では、アラミド繊維を酸溶液に、例えば少なくとも２０分間、浸漬する。
【００１０】
態様１の別の例では、工程（ｂ）の液体は水、例えば、脱イオン水（ＤＩ水）である。
【００１１】
態様１の別の例では、照射工程（ｃ）は、容器中で、例えば、繊維をマイクロ波エネルギーに曝すマイクロ波加熱装置（microwave）中において、実施される。
【００１２】
態様１の別の例では、工程（ｃ）は、前処理されたアラミド繊維を少なくとも１５秒間照射することを含む。
【００１３】
態様１の別の例では、工程（ｃ）は前処理されたアラミド繊維を少なくとも６０ワットの出力レベルで照射することを含む。
【００１４】
態様１の別の例は、エラストマーへの改良された接着性を有する、請求項１に記載の方法により調製されたアラミド繊維である。
【００１５】
第１の態様では、上述した第１の態様の例の任意の１つ以上を、単独で又は組み合わせて提供してよい。
【００１６】
第２の態様では、態様１のアラミド繊維、例えば工程（ｄ）のアラミド繊維を、カップリング剤と接触させる。
【００１７】
態様２では、カップリング剤はビニル置換化合物、例えば、２個以上のビニル基を有する環式化合物又は分岐状アルキル置換基を有する環式化合物である。
【００１８】
態様２の別の例では、カップリング剤はビニル置換シリコーン、例えば１０００未満の分子量（$M_w$）を有する低分子量シリコーンである。
【００１９】
態様２の別の例では、カップリング剤は、溶媒、例えば、有機溶媒又は超臨界二酸化炭

素と混合されている。
【００２０】
態様２の別の例では、工程（ｃ）のアラミド繊維を、カップリング剤流体中に少なくとも３０分間浸漬する。
【００２１】
態様２の別の例では、アラミド繊維は試験＃１による、ゴム組成物に対する０．８ＭＰａを上回る接着性を有する。
【００２２】
第２の態様では、上述した第１又は第２の態様の例の任意の１つ以上を、単独で又は組み合わせて、提供してよい。
【００２３】
第３の態様は、エラストマー材料への改良された接着性を有するアラミド繊維であり、アラミド繊維を液体に浸漬させ、アラミド繊維を照射してその表面を改質することにより調製されている。
【００２４】
態様３では、アラミド繊維表面は、表面上にブリスター（blister）が形成されることによって改質され、照射工程より前の、ブリスターがないアラミド繊維表面と比較すると、ブリスターはアラミド繊維の表面から外向きに延びている。
【００２５】
態様３の別の例では、アラミド繊維はポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）又はポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）である。
【００２６】
態様３の別の例では、アラミド繊維を、マイクロ波加熱炉（microwave vessel）内で、少なくとも３０秒間、少なくとも６０ワットの出力で照射する。
【００２７】
第３の態様では、上述した第３の態様の例の任意の１つ以上を、単独で又は組み合わせて提供してよい。
【００２８】
第４の態様は、アラミド繊維表面の改質方法である。方法は、（ａ）アラミド繊維に張力を加えることと、（ｂ）アラミド繊維を、３０°より大きい角度で曲げることと、（ｃ）アラミド繊維にかかる張力をゆるめること、を含む。
【００２９】
態様４の例では、アラミド繊維はポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）又はポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）である。
【００３０】
態様４の別の例では、工程（ａ）のアラミド繊維に加えられる張力は、少なくとも０．５Ｎである。
【００３１】
態様４の別の例では、工程（ｂ）は、アラミド繊維を４５～１５０°の範囲の角度で曲げることを含む。
【００３２】
第４の態様の別の例は、アラミド繊維を少なくとも３０°の角度で、２回以上曲げることを含む。
【００３３】
態様４の別の例では、工程（ｂ）は、アラミド繊維を少なくとも９０°の角度で、２回以上曲げることを含む。
【００３４】
態様４の別の例では、工程（ｂ）は、アラミド繊維を部材上に通して、アラミド繊維を曲げることを適用することによって連続的プロセスで実施される。
【００３５】

態様４の別の例では、部材は、曲面を有するローラ又は静的シリンダ（static cylinder）である。

【００３６】

態様４の別の例では、アラミド繊維は工程（ｃ）の後、１０～２００回転／メートルの範囲の撚り数（twist rate）で、撚り合わされる。

【００３７】

第４の態様では、上述した第４の態様の例の任意の１つ以上を、単独で又は組み合わせて提供してよい。

【００３８】

第５の態様では、態様４のアラミド繊維、例えば工程（ｃ）のアラミド繊維を、カップリング剤と接触させる。

【００３９】

態様５では、カップリング剤はビニル置換化合物、例えば、２個以上のビニル基を有する環式化合物又は分岐状アルキル置換基を有する環式化合物である。

【００４０】

態様５の別の例では、カップリング剤はビニル置換シリコーン化合物、例えば１０００未満の分子量（$M_w$）を有する低分子量シリコーンである。

【００４１】

態様５の別の例では、カップリング剤は、溶媒、例えば、有機溶媒又は超臨界二酸化炭素と混合されている。

【００４２】

態様５の別の例では、工程（ｃ）のアラミド繊維を、カップリング剤流体に少なくとも３０分間浸漬する。

【００４３】

態様５の別の例では、アラミド繊維は試験＃１による、ゴム組成物に対する０．８ＭＰａを上回る接着性を有する。

【００４４】

第５の態様では、上述した第４又は５の態様の例の任意の１つ以上を、単独で又は組み合わせて提供してよい。

【００４５】

第６の態様は、エラストマー材料への改良された接着性を有するアラミド繊維であり、アラミド繊維は、一定の張力がアラミド繊維に加えられた状態で、３０°より大きい角度でアラミド繊維を曲げることで調製されている。

【００４６】

第６の態様の例では、アラミド繊維はポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）又はポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）である。

【００４７】

第７の態様は、アラミド繊維のエラストマー材料への接着性を改善する方法である。方法は、（ａ）アラミド繊維をカップリング剤流体に接触させることと、（ｂ）アラミド繊維を該流体から取り出すことと、（ｃ）アラミド繊維を乾燥させること、を含む。

【００４８】

第７の態様の例では、アラミド繊維はポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）又はポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）である。

【００４９】

第７の態様の別の例では、カップリング剤はビニル置換化合物、例えば、２個以上のビニル基を有する環式化合物又は分岐状アルキル置換基を有する環式化合物である。

【００５０】

第７の態様の別の例では、カップリング剤はビニル置換シリコーン、例えば１０００未満の分子量（$M_w$）を有する低分子量シリコーンである。

【００５１】

第７の態様の別の例では、工程（ａ）のカップリング剤流体は、溶媒、例えば、有機溶媒又は超臨界二酸化炭素と混合されているカップリング剤である。

【００５２】

第７の態様の別の例では、アラミド繊維は試験＃１による、ゴム組成物に対する０．８ＭＰａを上回る接着性を有する。

【００５３】

第７の態様の別の例では、アラミド繊維を工程（ａ）の前に、酸溶液と接触させる。

【００５４】

第７の態様の別の例では、アラミド繊維を工程（ａ）の前に、液体内で照射する。

【００５５】

第７の態様の別の例では、工程（ａ）の前に、一定の張力をアラミド繊維に加えた状態でアラミド繊維を３０°より大きな角度で曲げる。

【００５６】

第７の態様では、上述した第７の態様の例の任意の１つ以上を、単独で又は組み合わせて提供してよい。

【００５７】

第８の態様は、エラストマー材料への改良された接着性を有するアラミド繊維であり、該アラミド繊維は、アラミド繊維をカップリング剤流体に少なくとも３０分間接触させることで調製されている。

【００５８】

第８の態様の例では、アラミド繊維はポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）又はポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）である。

【００５９】

第８の態様の別の例では、カップリング剤はビニル置換化合物（例えば２個以上のビニル基を有する環式化合物）又は分岐状アルキル置換基を有する環式化合物又はビニル置換シリコーン（例えば、１０００未満の分子量（$M_w$）を有する低分子量シリコーン）又はこれらの組み合わせである。

【００６０】

添付の図面は、本発明の原理の更なる理解を得るために含められたものであり、本明細書の一部に組み込まれると共に本明細書の一部を構成するものである。図面は１つ以上の実施形態（複数可）を示し、本発明の実施例、原理及び作用として、明細書と共に説明をなすものである。本明細書及び本図面において開示されている様々な特徴は、あらゆる組み合わせで使用することができると理解すべきである。非限定的な例として、様々な特徴は、態様として明細書中に記述されているように、互いに組み合わされ得る。

【図面の簡単な説明】

【００６１】

添付図面を参照して以下の発明を実施するための形態を読むことで、上記した説明並びにその他の特徴、態様及び利点は、より適切に理解される。

【００６２】

【図１】未処理のポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）繊維の、走査型電子顕微鏡画像である。

【図２】硫酸溶液に浸漬した、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）繊維の走査型電子顕微鏡画像である。

【図３】硫酸溶液に浸漬し、続いてマイクロ波エネルギーで照射したポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）繊維の走査型電子顕微鏡画像である。

【図４】硫酸溶液に浸漬し、続いてマイクロ波エネルギーで照射したポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）繊維の走査型電子顕微鏡画像である。

【図５】一様かつ均一な圧縮及び曲げひずみを、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）繊維に加えるために使用される機械的処理デバイスである。

【図６】図６に示したデバイスを通過した、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）繊

維の光学顕微鏡画像である。
【図７】エラストマー材料への繊維の接着性を測定する接着性試験のための、サンプル調製方法の概略である。
【図８】エラストマー材料への繊維の接着性を測定する接着性試験のための、剪断遅れモデルの概略である。
【図９】試験＃１による、アラミド繊維のゴム組成物への測定された接着性を示すグラフである。
【図１０】試験＃１による、アラミド繊維のゴム組成物への測定された接着性を示すグラフである。
【図１１】試験＃１による、アラミド繊維のゴム組成物への測定された接着性を示すグラフである。
【図１２】試験＃１による、アラミド繊維のゴム組成物への測定された接着性を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００６３】
本明細書に記載する用語は、実施形態を説明するためだけのものであり、全体として本発明を限定すると解釈すべきではない。
【００６４】
本明細書では、５～２５（5-25（or 5 to 25））等の範囲が与えられた場合、これは、好ましくは少なくとも５以上であり、更に別個にかつ独立して、好ましくは２５以下又は２５未満であることを意味する。ある例では、かかる範囲は、独立して少なくとも５、更に別個にかつ独立して、２５以下を定める。
【００６５】
本発明で使用する場合、用語「ｐｈｒ」は、ゴムの重量部を意味する。ゴム組成物が２種以上のゴムを含む場合、「ｐｈｒ」は、全てのゴムを合わせた１００部に対する重量部を意味する。
【００６６】
本開示は、エラストマー組成物、例えば、タイヤ又はベルトを製造するのに通常使用される、ゴム組成物又は加硫性組成物へのアラミド繊維の接着性に関する。アラミド繊維は、強化部材、例えば、糸、フィラメント、繊維、コード、布地又はこれらの組み合わせの形態であり得る。アラミド繊維の一例は、ケブラー（登録商標）であり、これは分子鎖間の水素結合により優れた引張特性を有する、高結晶性材料である。これらの繊維の調製方法では、高い異方性構造がもたらされる。その異方性構造では、ラメラスプレッドが中央から外向きに放射状に広がっている。その高い結晶性により、繊維表面は非常に平滑である。アラミド繊維の内部部分を開口し、非晶質部分を露出させることが可能であることと、エラストマー材料と結合する試剤を、繊維に挿入又は浸透させて、より良好な接着性を生じさせ、更にその内部に１個以上のアラミド繊維が維持されているエラストマー製品の、全体的な機械特性を改善させることが可能であることが見出されている。
【００６７】
アラミド繊維の表面下の部分を露出させるために、アラミド繊維を処理することができる。アラミド繊維は、大量摂取が可能な微小空隙を有し得る。これらの空隙は、接着促進剤、例えばカップリング剤を導入する対象となり得る。本開示では、アラミド繊維表面に粗さを付与する処理、及び／又は空隙を開放し、それらをより接触しやくする処理が記載されている。繊維表面を処理し、繊維のエラストマー材料への接着性を改良した後に、繊維の開口した内側部分へのカップリング剤又は架橋性モノマーの導入を実施することができる。
【００６８】
本明細書に記載されるように、アラミド繊維は、アミド架橋によって結合した、又は任意で、追加的にその他の架橋構造によって結合した芳香環から、部分的に、優先的に、又は排他的になるポリマー繊維である。かかるアラミドの構造は以下の繰り返し単位の一般

式によって明らかにされる。

（－ＮＨ－Ａ$_1$－ＮＨ－ＣＯ－Ａ$_2$－ＣＯ－）$_n$

【００６９】

式中、Ａ$_1$及びＡ$_2$は、同一の又は異なる芳香族及び／又は多環芳香族及び／又は芳香族複素環であり、これらは置換されていてもよい。例えば、アミド（－ＣＯ－ＮＨ－）結合は２個の芳香環に直接結合している。一実施形態では、少なくとも８５％のアミド（－ＣＯＮＨ－）結合は、２個の芳香環に直接結合している。Ａ$_1$及びＡ$_2$は、各々独立して、１個以上の置換基によって置換されていてもいなくてもよい、１，４－フェニレン、１，３－フェニレン、１，２－フェニレン、４，４’－ビフェニレン、２，６－ナフチレン、１，５－ナフチレン、１，４－ナフチレン、フェノキシフェニル－４，４’－ジイレン、フェノキシフェニル－３，４’－ジイレン、２，５－ピリジレン及び２，６－キノリレンから選択され得る。置換基としては、ハロゲン、Ｃ$_1$～Ｃ$_4$アルキル、フェニル、カルボアルコキシ、Ｃ$_1$～Ｃ$_4$アルコキシ、アシルオキシ、ニトロ、ジアルキルアミノ、チオアルキル、カルボキシル及びスルホニルを挙げることができる。（－ＣＯ－ＮＨ－）基はまた、カルボニル－ヒドラジド（－ＣＯＮＨＮＨ－）基、アゾ又はアゾキシ基によって置換されてもよい。

【００７０】

アラミドと共に、添加剤を使用することができ、例えば、最大１０重量％程度までのその他のポリマー材料をアラミドとブレンドすることができる。あるいはアラミドのジアミンを置換した１０％ほどのその他のジアミン又はアラミドの二塩基酸クロライドを置換した１０％ほどのその他の二塩基酸クロライドを有するコポリマーを使用してもよい。

【００７１】

好適なアラミド繊維は、Ｍａｎ－Ｍａｄｅ Ｆｉｂｅｒｓ－－Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（Ｖｏｌｕｍｅ ２，Ｓｅｃｔｉｏｎ ｔｉｔｌｅｄ Ｆｉｂｅｒ－Ｆｏｒｍｉｎｇ Ａｒｏｍａｔｉｃ Ｐｏｌｙａｍｉｄｅｓ，ｐａｇｅ ２９７，Ｗ．Ｂｌａｃｋ ｅｔ ａｌ．，Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ，１９６８）に記載されている。Ｍ－アラミドは、アミド結合が互いにメタ位にあるアラミドであり、ｐ－アラミドは、アミド結合が互いにパラ位にあるアラミドである。本開示の実施に際して、ほとんどの場合に使用されるアラミドは、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）（例えば、ケブラー（登録商標））及びポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）（例えばノーメックス（登録商標））である。

【００７２】

アラミド繊維表面の改質方法は、酸処理として、アラミド繊維を酸、例えば酸溶液と接触させることを含むことができる。酸は任意の好適な酸であり得る。例えば、無機又は強酸を使用して、アラミド繊維を処理できる。酸としては、例えば、塩酸（ＨＣｌ）、硝酸（ＨＮＯ$_3$）、硫酸（Ｈ$_2$ＳＯ$_4$）、臭化水素酸（ＨＢｒ）、ヨウ化水素酸（ＨＩ）、過塩素酸（ＨＣｌＯ$_4$、ＨＣｌＯ$_3$）又はこれらの任意の組み合わせを挙げることができる。その他の酸としては、リン酸、クロム酸、炭酸、アスコルビン酸、酢酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、コハク酸、グリコール酸、又はこれらの任意の組み合わせを挙げることができる。

【００７３】

酸は溶液、例えば、水溶液であり得る。酸溶液は、任意の好適な濃度の酸を有してよく、例えば、酸は溶液中に１～９９重量％、５～９０、１０～８０、１５～６０若しくは２０～５０の範囲の濃度で、又は２５、３０、３５、４０若しくは４５重量％で存在し得る。

【００７４】

アラミド繊維を、任意の常法により酸と接触させることができる。例えば、繊維を所定期間（per-determined period of time）、酸溶液に浸漬（immersed or soaked）することができる。繊維を、酸と２０分～２日、３０分～２４時間、４５分～１２時間の範囲の期間、又は１時間、２時間、４時間若しくは６時間接触させてよい。繊維を、酸と任意の好適な温度、例えば、２０～１４０℃、２５～１００℃の範囲の温度で、又は３

０、４０、５０、６０、７０、８０若しくは９０℃で接触させてよい。
【００７５】
アラミド繊維の酸処理は、繊維をエラストマー材料へと接着させる前に、個々の処理方法として実施することができる。あるいは酸処理は、例えば、エラストマーへと接着させる前に、繊維に適用される更なる処理と組み合わせることができる。
【００７６】
アラミド繊維表面を改質する別の方法では、繊維を、例えば繊維をマイクロ波又はマイクロ波エネルギーへと曝すことで、照射してよい。繊維のマイクロ波照射は、マイクロ波領域の任意の周波数、例えば、３００ＭＨｚ～３００ＧＨｚで実施することができる。一実施形態では、マイクロ波加熱炉（例えばオーブン）を使用して、アラミド繊維を照射することができる。マイクロ波オーブンは、１～４ＧＨｚ、２～３ＧＨｚの範囲の周波数又は２．４、２．４５若しくは２．５ＧＨｚで、繊維を照射することができる。マイクロ波オーブンを、任意の好適な出力、例えば、少なくとも６０ワットで動作してよい。マイクロ波加熱炉の出力レベルは、６０ワット～２．５キロワット、７５ワット～１キロワット、１００～５００ワット又は１５０～２５０ワットの範囲内であってよい。
【００７７】
このプロセスは、コンベアを有する市販のマイクロ波システムを使用して、連続的に行うことができる。プロセスは、また、バッチ型処理システムの、閉じたマイクロ波システムを使用して実施することができる。繊維は、任意の好適な時間、照射することができる。例えば、アラミド繊維は、１５秒～１０分、３０秒～５分、４５秒～３分の範囲の期間、又は１分若しくは２分照射することができる。
【００７８】
アラミド繊維へ照射することによって、繊維表面下の液体の蒸発が引き起こされ得る。繊維中の液体は、繊維を製造した後、繊維内に液体が存在してもよく（例えば、残留溶媒）、又は、繊維を透過液、例えば、酸溶液若しくは溶媒に単体で接触させるか、又は１種以上の物質を担持することによって導入してもよい。照射する間に繊維内で発生した気体又は蒸気は、繊維表面に向かって移動し、漏れ出る傾向を有がある。繊維をマイクロ波エネルギー等の照射エネルギーに暴露することで、ブリスターが繊維表面上に生じ得る。マイクロ波エネルギーに暴露されたアラミド繊維の表面上のブリスターは、図４で確認することができる。ブリスターは繊維表面から、外に向かって放射状に延び、繊維表面に粗さを付与し、その他の材料の接着性（adhesion of other materials）を改良する。図示されているように、照射前の平滑でブリスターがないアラミド繊維表面（例えば図１に示す）と比較して、ブリスターは繊維の表面上で盛り上がっている。アラミド繊維表面上のブリスターは、エラストマー材料が接着するためのテクスチャー表面を付与することができ、ブリスターは、材料を繊維表面で捉え、接着性を改良する表面を更に形成することができる。一例では、アラミド繊維がエラストマー材料と接触する際、ブリスターは破裂し、開口する場合があり、そのため、該材料は、繊維の表面上と表面下の両方にある開口したブリスターによって生成され露出した空隙を充填することができる。その結果、材料を、繊維内の空隙及びブリスターによって形成されたテクスチャー表面に沿う空隙に、埋め込むことができる。
【００７９】
好ましくは、アラミド繊維を照射前に液体に浸漬する。任意の好適な液体、例えば水（例えば脱イオン水）を使用することができる。長期間加熱した場合、アラミド繊維は、分解又は損傷し得る。照射する間、繊維を液体に浸漬することで、繊維が焦げること又は炭化することを防止できる。液体は、ヒートシンクとして機能することができ、照射中の温度上昇を最小限に抑える。アラミド繊維を照射するための容器、例えばマイクロ波加熱炉は、温度センサを備えることができる。１個以上の温度センサは、処理の間、繊維が曝される放射エネルギー量を制御し、該繊維が損傷し得る高温に、該繊維を曝すことを防止することができる。
【００８０】

一実施形態では、アラミド繊維は酸溶液と接触し、前処理された繊維を形成することができる。繊維を酸溶液から取り出し、マイクロ波エネルギーで照射してアラミド繊維を更に処理する前に、別の液体、例えば水に浸漬することができる。酸溶液から取り出した後、繊維を任意に乾燥させてよい。

【００８１】

アラミド繊維表面を改質する別の方法では、繊維を機械的に処理することができる。アラミド繊維に、一定の張力又は荷重をかけることができる。例えば、一定の引張荷重を加えるため、繊維を引張試験機内に配置することができる。繊維に加えられる張力は、０．２５ニュートン（Ｎ）～１０Ｎ、０．５～５Ｎ、０．７５～３Ｎの範囲内、又は１若しくは２Ｎであることができる。一定の張力下で、圧縮及び曲げひずみを繊維に加えることができる。圧縮力及び曲げひずみは、繊維を曲げ角度、例えば、３０～１５０°、４５～１４０°、６０～１３０°の範囲内、又は７０、８０、９０、１００、１１０若しくは１２０°の曲げ角度に配する部材上に、張力を加えながら繊維を通過させることによって、連続的プロセスにて加えることができる。

【００８２】

アラミド繊維は、機械的処理において１箇所以上を曲げることができ、例えば、繊維は２～２０回曲げることができる。繊維の各曲げは、同一の又は異なる角度であってよい。一実施形態では、繊維を、少なくとも９０、１００、１１０又は１２０°の曲げ角度で、２回以上曲げることができる。曲げ装置の構成の例を図５に示す。図示のようにアラミド繊維は、連続的に６箇所の湾曲部を備え、６箇所の湾曲部のうち４箇所は１２０°である。

【００８３】

所望の曲げ角度に繊維の経路を変化させる部材上に繊維を通過することで、圧縮及び曲げひずみをアラミド繊維に加えることができる。例えば、部材は、曲面を有するローラ又は静的シリンダのように、湾曲面（curvature）を有し得る。一連の部材を配置することができ、繊維を曲げ部材の配列に通過させるか、又は繊維を曲げ部材配列に沿って通過させて、任意の所望の角度で１箇所以上の曲げを加えることができる。

【００８４】

上記処理、酸、照射及び機械的な操作により、アラミド繊維表面を改質する。繊維表面は、外側表面下にある繊維の内部材料を露出させるよう変化し得る。上記処理の前又は後に、カップリング剤を繊維に導入し、エラストマー材料への接着を促進することができる。

【００８５】

アラミド繊維を、１種以上のカップリング剤と接触させてよい。例えば、カップリング剤は、繊維をある期間カップリング剤中に浸漬できるよう、室温において液体であってよい、又は融点まで加熱してよい。繊維を、カップリング剤と２０分～２日、３０分～２４時間、４５分～１２時間の範囲の期間、又は１時間、２時間、４時間若しくは６時間接触させてよい。繊維を、カップリング剤と任意の好適な温度で、例えば、２０～１４０、２５～１００の範囲の温度、又は３０、４０、５０、６０、７０、８０若しくは９０℃で接触させてよい。

【００８６】

カップリング剤は、繊維と接触させる前に、その他の流体例えば溶媒と組み合わせることができる。カップリング剤は、溶媒又は溶媒系中に、任意の好適な濃度、例えば１０～９０重量％で存在し得る。

【００８７】

溶媒は有機溶媒であってよい。以下で論じるように、様々な有機溶媒を有機溶媒系において使用してよい。好適な、一般的な溶媒の分類としては、$C_1$～$C_6$アルコール、ハロゲン化炭化水素、飽和炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エーテル、アルコールエーテル、窒素含有複素環、酸素含有複素環、エステル、アミド、スルホキシド、カーボネート、アルデヒド、カルボン酸、ナイトライト、ニトロ化炭化水素及びアセトアミドが挙げられるが、これらに限定されない。

【００８８】

有機溶媒が溶媒系に含まれ得、溶媒系は単一溶媒又は溶媒混合物であり得る。概して、溶媒混合物は少なくとも２種の溶媒を含み、更に５～１０種の溶媒を含んでもよい。溶媒としては、パークロロエチレン、イソオクタン（トリメチルペンタンとも称する）、ヘキサン、アセトン、塩化メチレン、トルエン、メタノール、クロロホルム、エタノール、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、メチルエチルケトン、ペンタン、Ｎ－メチルピロリドン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、キシレン、エチルアセテート、クロロベンゼン、メトキシエタノール、モルホリン、ピリジン、ピペリジン、ジメチルスルホキシド、エトキシエタノール、イソプロパノール、プロピレンカーボネート、石油エーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【００８９】

一実施形態では、溶媒は超臨界二酸化炭素であり得る。二酸化炭素はその入手しやすさ、不燃性及び環境安全性（無害であること）ゆえに、望ましい。二酸化炭素の臨界温度は３１℃であり、臨界温度を上回り、臨界圧力に近い（又は超える）高密度（又は圧縮された）気相は、「超臨界流体」と称されることが多い。この状態では、二酸化炭素は流体として高密度であるが、また、容器を気体のように満たす。超臨界二酸化炭素は、小分子にとって有効な溶媒であり、いくつかのフルオロポリマー及びシリコーンの例外はあるもののポリマーにとっては貧溶媒である。従って、超臨界二酸化炭素の密度及び溶媒特性は、カップリング剤として機能して結合し、マトリックス（例えば、エラストマー材料又はゴム）を架橋するのを助け得るアラミド繊維の表面に近接した微小空隙へと小分子を移送するのに使用される。

【００９０】

一実施形態では、繊維とエラストマー材料との接着性を改善するのに有用であるカップリング剤は、２個、３個、４個又はそれより多くのビニル置換基又は基を有するビニル置換化合物を含むことができる。ビニル置換化合物としては、例えば、２個以上のビニル基を有する直鎖状又は環式化合物を挙げることができる。環式化合物としては、$C_3$～$C_8$環状構造又は大環状環（$C_8$以上）を挙げることができる。環式化合物は、単環式又は縮合多環式化合物であり得る。その他の環式化合物は、２個以上のビニル置換基を有する複素環式化合物（例えば、少なくとも酸素又は窒素原子を有する環）であり得る。ビニル置換環式化合物の一例は、ジビニルベンゼンである。ジビニルベンゼンは、シグマ・アルドリッチから提供され得る。

【００９１】

他の実施形態では、カップリング剤として、ビニル置換低分子量シリコーン又は本明細書にて開示したその他のカップリング剤と、これらとの組み合わせを挙げることができる。低分子量シリコーンとしては、１０００、７５０、６００、５００、４５０、４００又は３５０ｇ／ｍｏｌ未満の分子量（$M_w$）を有するようなものを挙げることができる。低分子量シリコーンは、２個以上のビニル基、例えば、３、４又はそれを上回るビニル基で置換されていてよい。一例では、ビニル基はシリコーン化合物のＳｉ原子上に置換され得る。

【００９２】

他の実施形態では、カップリング剤は２個以上のアルキル基で置換された環式化合物であり得る。アルキル基は１個～２０個の炭素原子を有するアルキルを含むことができる。アルキル基は直鎖状又は分岐状の、例えば、ジ－及びトリ－アルキル基であってよい。環式化合物としては、$C_3$～$C_8$環状構造又は大環状環（$C_8$以上）を挙げることができる。環式化合物は、単環式又は縮合多環式化合物であり得る。その他の環式化合物は、２個以上のビニル置換基を有する複素環式化合物（例えば、少なくとも酸素又は窒素原子を有する環）であり得る。アルキル基で置換された環式化合物の例としては、１，３－ジイソプロピルベンゼン及び１，４－ジイソプロピルベンゼンが挙げられる。

【００９３】

本明細書に記載の処理済アラミド繊維の接着性試験を実施し、繊維とマトリックスとの

間での接着性の定量的測定を実現してよい。好ましい接着性試験の一例を、下記実施例４に示し、接着性試験の概略を図７及び８に示す。接着性試験では、繊維をエラストマー材料に埋め込む前に、任意にアラミド繊維に、例えば、１５０回転／メートルの撚りをかけることを伴う。繊維を２つの材料の間に挟み、加熱して材料を硬化させ、繊維に接着させる。例えば、未硬化の材料及び繊維を熱プレス機（melt press）内に設置し、ある期間、例えば５分～１時間、１０～５０分間又は２０、３０若しくは４０分間、加熱してよい。硬化又は結合温度まで加熱することは、材料温度を５０～２５０℃、７５～２００℃の範囲の温度又は１００、１２５、１５０、１６０、１７０、１８０若しくは１９０℃まで上げることを含み得る。

【００９４】

エラストマー材料に埋め込まれたアラミド繊維を切断し、エラストマー材料のブロックから外向きに延びる１本以上のアラミド繊維を有する試験用サンプルとする。続いて、１本以上のアラミド繊維又は束を破断するまで引っ張る、すなわち繊維を完全にエラストマー材料から引き出す。

【００９５】

基本的な剪断遅れモデルを使用して、繊維とエラストマー材料との接着性を計算する。モデルでは、繊維長さに沿った引張応力の増加は、完全に、繊維とエラストマー材料との間の、円筒形状の境界面に作用する剪断力によってもたらされると仮定している。図８に示す微分要素を考慮し、力をつり合わせると、式（１）を得る。

【数１】

$$\int df_{L0} = \pi D \int \tau dl_{L0} \qquad (1)$$

【００９６】

エラストマー材料に埋め込まれた繊維の長さ全体にわたり、応力が一定であると仮定すれば、剪断応力（Ｐａ又はＮ／ｍ$^2$）（すなわち、接着性の指標）を式（２）によって計算できる。

【数２】

$$F\pi DL = \tau \qquad (2)$$

【００９７】

式中、（Ｆ）は単位がニュートン（Ｎ）の張力であり、Ｄは繊維又は繊維の束の直径（メートル）であり、Ｌはエラストマー材料を通過した変位量（メートル）である。

【００９８】

本明細書の実施例に示すように、１つ以上の処理方法をアラミド繊維に適用し、繊維のエラストマー材料への接着性を改善させることができる。処理済アラミド繊維は、かかる改善された接着性が有益である、様々な用途にて使用可能である。例えば、アラミド繊維をタイヤ（例えば、ベルトプライ、ボディプライ、ビード、強化部材）、ベルト（例えば、コンベア）及び強化エアスプリング等のゴム製品にて使用可能である。処理済アラミド繊維は、加硫性組成物と組み合わせることができる。例えば、繊維を、強化部材として組成物に埋め込むことができる。

【００９９】

加硫性ゴム組成物は、ゴム成分及び充填剤を含む初期マスターバッチを形成することにより調製することができる。この初期マスターバッチの混合を、開始温度約２５℃～約１２５℃、吐出温度約１３５℃～約１８０℃で行ってもよい。早期加硫（別名スコーチ）を防止するために、初期マスターバッチから任意の加硫剤を除外してもよい。一度初期マスターバッチを処理すれば、最終的な混合段階において、加硫剤を初期マスターバッチに、

低温で導入及び混合することができる。この段階では、加硫プロセスは開始し得ない。任意に、しばしば再ミルと呼ばれる付加的な混合段階を、マスターバッチ混合段階と最終的な混合段階との間で用いることができる。処理済アラミド繊維を、未硬化組成物と組み合わせることができる。例えば、繊維を組成物と共に押し出すことができる。又は未硬化材料の層間に挟むことができる。ゴム配合技術及びそこで用いられる添加剤は、一般に、Ｔｈｅ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｉｎｇ ａｎｄ Ｖｕｌｃａｎｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ Ｒｕｂｂｅｒ，ｉｎ Ｒｕｂｂｅｒ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（２ｎｄ Ｅｄ．１９７３）に開示されているように、既知である。シリカ充填されたタイヤ配合物に適用可能な混合条件及び手順は、米国特許第５，２２７，４２５号、同第５，７１９，２０７号、同第５，７１７，０２２号及び欧州特許第８９０，６０６号に記載されているよう既知であり、これらは全て、参照により本明細書に組み込まれる。

【実施例】

【０１００】

以下の実施例は、特定の及び代表的な実施形態、並びに／又は本開示の実施形態の特徴を例示するものである。実施例は、単に説明の目的で提供されており、本開示を限定するものとして解釈すべきでない。本開示の実施形態の趣旨及び範囲を逸脱することなく、これらの特定の実施例に対する多くの変更が可能である。より具体的には、実施例で使用された特定のゴム、充填材及びその他成分（例えば、抗酸化剤、硬化剤等）は、発明を実施するための形態中の開示に一致するようなその他成分が代わりに利用できるため、限定するものと解釈されてはならない。すなわち、組成物中の特定の成分並びにそれらの各々の量及び相対量は、発明を実施するための形態の一般的な内容に適用されると理解すべきである。

【０１０１】

実施例１

ケブラー繊維の酸処置

【０１０２】

ケブラー繊維を、デュポン社から入手した。入手した繊維を走査型電子顕微鏡を使用して観察した。繊維の画像を図１に示した。

【０１０３】

ケブラー繊維の一部を、ＨＣｌの１２Ｍ溶液に浸漬し、ケブラー繊維の別の部分を硫酸（$H_2SO_4$）の１２Ｍ溶液に浸漬した。浸漬期間は２４時間であった。浸漬した繊維を、走査型電子顕微鏡を使用して観察した。ＨＣｌ及び$H_2SO_4$に浸漬した繊維の画像を、各々図２及び図３に示す。図示のように、繊維表面は改質され、粗く、穴あきがあることを示した。これらが、繊維に表面粗さを付与した。

【０１０４】

実施例２

ケブラー繊維のマイクロ波／酸処理

【０１０５】

デュポン社から入手したケブラー繊維を、５０重量％硫酸水溶液に１時間浸漬した。繊維を硫酸溶液から取り出し、脱イオン水に浸漬した。続いて、浸漬した繊維にマイクロ波を出力１００ワットで２分間照射した。繊維を水から取り出し、乾燥させた。乾燥させた繊維を走査型電子顕微鏡を使用して観察した。繊維の画像を、図３及び図４に示す。図示のように、繊維表面は改質され、ブリスターの形態を示した。これは、繊維の空隙又は多孔質表面内に残留した酸が、マイクロ波エネルギーにさらされ、繊維表面から漏れ出そうとした結果であり得る。

【０１０６】

実施例３

ケブラー繊維の機械的処理

【０１０７】

デュポン社から入手したケブラー繊維に、インストロン引張試験機を使用して、５００

ｍｍ／分の速度、荷重１Ｎで、直径２ｍｍの湾曲面を通過させた。一様かつ均一な圧縮及び曲げひずみを繊維に加えるために使用したデバイスを、図５に示す。湾曲面周りにおいて、繊維を、１２０°の角度で曲げた。機械的に処理した繊維を、透明なポリスチレンマトリックスに埋め込み、光学顕微鏡で観察した。機械的に処理した繊維の画像を図６に示す。

【０１０８】

繊維は、繊維表面での座屈を示唆する「Ｖ」字型の切り欠き又はキンクバンドを示した。繊維に対して行った試験は、繊維が、小さい曲げひずみで、フック変形によらない変形をすることを示す。この変形は本質的に可塑性であることを示唆する。繊維の改質された表面は、曲げひずみを付与する繊維の機械的処理が、粗さを繊維表面に導入する効率的かつ効果的な方法であることを示す。

【０１０９】

実施例４

未処理及び処理済繊維の接着性試験

【０１１０】

デュポン社から入手したケブラー繊維を、ゴム組成物への接着性試験のため、バッチ（batches）を分割した。使用したゴム組成物を、以下の表１に示す。

【０１１１】

【表１】

表１:ゴム組成物

| 式 | | ゴム組成物（phr） |
|---|---|---|
| マスター | 天然ゴム（NR） | 100 |
| | カーボンブラック | 65 |
| | ナフテン油 | 10 |
| | ステアリン酸 | 1.3 |
| | 酸化亜鉛 | 5 |
| 最終 | 硫黄 | 1.2 |
| | Ｎ－ｔ－ブチルベンゾチアゾール－２－スルホンアミド（TBBS） | 0.8 |
| | ２，２’－ジチオビスベンゾチアゾール（MBTS） | 1.3 |

【０１１２】

繊維の第１の部分をゴム組成物へと接着する前に該繊維を処理することなく試験した（すなわち、「未処理」）。繊維の第２の部分をジビニルベンゼンに浸漬し、繊維の第３の部分を、約３４５ｇ／ｍｏｌの分子量（$M_w$）を有する低分子量シリコーンに浸漬した。繊維の第２及び第３の部分を、２５℃で１時間浸漬した。繊維の第４の及び第５の部分を、超臨界二酸化炭素の存在下で各々ジビニルベンゼン及び約３４５ｇ／ｍｏｌの分子量（

$M_W$）を有するビニル置換低分子量シリコーンに、５，０００ｐｓｉの圧力及び５０℃の温度の高圧容器内で１時間浸漬した。

【０１１３】

接着用試験片を、５セットの繊維について、調製し試験した。後述のように、本明細書では接着性試験を試験＃１と称する。本試験は下記実施例において接着データを、測定し、生成するために使用された。接着性試験を、インストロン引張試験機を使用して実施した。処理の後、固定量の１５０回転／メートルの撚りを繊維にかけた。その後繊維を上表１に示したゴム組成物の２つのストリップの間に配置した。研究により、繊維を撚ることは、均一かつ一定の表面積をマトリックスへ突出させる効果を有し、接着データが分散することを低減し得ることが示されている。接着性試験の試験片調製の概略を図７に示す。そして、繊維のゴムマトリックスへの接着性を測定する接着性試験での剪断遅れモデルを図８に示す。

【０１１４】

未処理及び処理済繊維（５セット）を測定した接着結果を、図９に示す。ジビニルベンゼン及び低分子量シリコーンに浸漬した繊維は、未処理の繊維と比較して、ゴム組成物へのより高い接着性を示した。ジビニルベンゼンに周囲条件にて浸漬した繊維は、１ＭＰａ及び約１．１ＭＰａよりも高い接着性を示した。低分子量シリコーンに周囲条件にて浸漬した繊維は、１ＭＰａ及び約１．０３ＭＰａよりも高い接着性を示した。超臨界二酸化炭素の存在下でジビニルベンゼンに浸漬した繊維は、０．９ＭＰａ及び約０．９７ＭＰａよりも高い接着性を示した。超臨界二酸化炭素の存在下で低分子量シリコーンに浸漬した繊維は、０．８ＭＰａ及び約０．８７ＭＰａよりも高い接着性を示した。図示のように、全ての処理済繊維は、０．８ＭＰ及び０．８５ＭＰａよりも高い接着性を示した。これは、約０．５７ＭＰａの接着性を示す未処理の繊維の接着結果と比較して相当の改善である。

【０１１５】

実施例５

未処理及び処理済繊維の接着性試験

【０１１６】

デュポン社から入手したケブラー繊維を、上記実施例４にて示したように、ゴム組成物への接着性試験のため、バッチを分割した。

【０１１７】

繊維の第１の部分をゴム組成物へと接着する前に該繊維を処理することなく試験した（すなわち、「未処理」）。繊維の第２の部分を５０重量％の硫酸水溶液に１時間浸漬し、酸溶液から取り出し、更に超臨界二酸化炭素の存在下で、５，０００ｐｓｉの圧力及び５０℃の温度の高圧容器内で、ジビニルベンゼンに１時間浸漬した。繊維の第３の部分を、酸処理せず、超臨界二酸化炭素の存在下で、５，０００ｐｓｉの圧力及び５０℃の温度の高圧容器内で、ジビニルベンゼンに１時間浸漬した。

【０１１８】

未処理及び処理済繊維（３セット）を測定した接着結果を、図１０に示す。硫酸に浸漬し、その後超臨界二酸化炭素の存在下でジビニルベンゼンに浸漬した繊維は、０．９ＭＰａ及び約０．９９ＭＰａよりも高い接着性を示した。酸処理を行わず、超臨界二酸化炭素の存在下でジビニルベンゼンに浸漬した繊維は、０．９ＭＰａ及び約０．９７ＭＰａよりも高い接着性を示した。図示のように、全ての処理済繊維は、０．９ＭＰ及び０．９５ＭＰａよりも高い接着性を示した。これは、約０．５７ＭＰａの接着性を示す未処理の繊維の接着結果と比較して相当の改善である。

【０１１９】

実施例６

未処理及び処理済繊維の接着性試験

【０１２０】

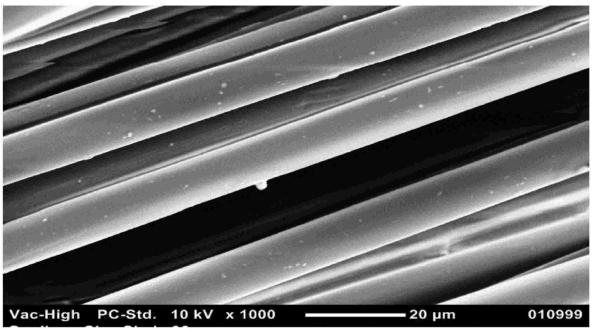
デュポン社から入手したケブラー繊維を、上記実施例４にて示したように、ゴム組成物への接着性試験のため、バッチを分割した。

【０１２１】
繊維の第１の部分をゴム組成物へと接着する前に該繊維を処理することなく試験した（すなわち、「未処理」）。繊維の第２の部分を５０重量％の硫酸水溶液に１時間浸漬し、酸溶液から取り出し、乾燥させた。続いて、浸漬した繊維にマイクロ波を出力１００ワットで２分間照射した。繊維を水から取り出し、ジビニルベンゼンに２５℃で１時間漬した。約３４５ｇ／ｍｏｌの分子量（$M_w$）を有する低分子量シリコーンをジビニルベンゼンの代わりに使用したことを除いて、第２の部分と同様に繊維の第３の部分を処理した。カップリング剤を適用するため、超臨界二酸化炭素の存在下、５，０００ｐｓｉの圧力及び５０℃の温度の高圧容器内で１時間、ジビニルベンゼンを使用したことを除いて、第２の部分と同様に繊維の第４の部分を処理した。約３４５ｇ／ｍｏｌの分子量（$M_w$）を有する低分子量シリコーンをジビニルベンゼンの代わりに使用したことを除いて、第４の部分と同様に繊維の第５の部分を処理した。
【０１２２】
未処理及び処理済繊維（５セット）を測定した接着結果を、図１１に示す。繊維の第２の部分は、０．５ＭＰａ及び約０．５３ＭＰａよりも高い接着性を示し、第３の部分は、０．８及び約０．８１ＭＰａよりも高い接着性を示し、第４の部分は、１．０５及び約１．１ＭＰａよりも高い接着性を示し、更に第５の部分は、０．８及び約０．８９ＭＰａよりも高い接着性を示した。図示のように、超臨界二酸化炭素の存在により、周囲条件にてカップリング剤に浸漬した繊維と比較して接着結果が改善された。繊維表面のブリスター形態は、残留する酸が繊維表面下の空隙から漏れ出そうとすることによってもたらされ得ると考えられている。この表面形態により、超臨界二酸化炭素が表面下により出入りしやすくなった可能性がある。
【０１２３】
実施例７
未処理及び処理済繊維の接着性試験
【０１２４】
デュポン社から入手したケブラー繊維を、上記実施例４にて示したように、ゴム組成物への接着性試験のため、バッチを分割した。
【０１２５】
繊維の第１の部分をゴム組成物へと接着する前に該繊維を処理することなく試験した（すなわち、「未処理」）。実施例３に記載したように、繊維の第２の部分を機械的処理し、その後、超臨界二酸化炭素の存在下で、５，０００ｐｓｉの圧力及び５０℃の温度の高圧容器内で、ジビニルベンゼンに１時間浸漬した。実施例３に記載したように、繊維の第３の部分を機械的処理し、その後、繊維を超臨界二酸化炭素の存在下で約３４５ｇ／ｍｏｌの分子量（$M_w$）を有する低分子量シリコーンに、５，０００ｐｓｉの圧力及び５０℃の温度の高圧容器内で１時間浸漬した。
【０１２６】
未処理及び処理済繊維（３セット）を測定した接着結果を、図１２に示す。機械的に処理し、ジビニルベンゼンに浸漬した繊維の第２の部分は、１．１５及び約１．１７ＭＰａよりも高い接着性を示した。機械的に処理し、低分子量シリコーンに浸漬した繊維の第３の部分は、１．１及び約１．１５ＭＰａよりも高い接着性を示した。図示のように、全ての処理済繊維は、１ＭＰ及び１．１ＭＰａよりも高い接着性を示した。これは、約０．５７ＭＰａの接着性を示す未処理の繊維の接着結果と比較して相当の改善である。
【０１２７】
特許、特許出願、及び非特許文献を含むがこれらに限定されない全ての参考文献は、それらの全体が参照により本明細書に組み込まれる。
【０１２８】
組成物及び方法の様々な態様及び実施形態が本明細書に開示されているが、別の態様及び実施形態が、当業者には明らかであろう。本明細書に開示される様々な態様及び実施形態は、例示目的であり、特許請求の範囲に示されている真の範囲及び趣旨を限定すること

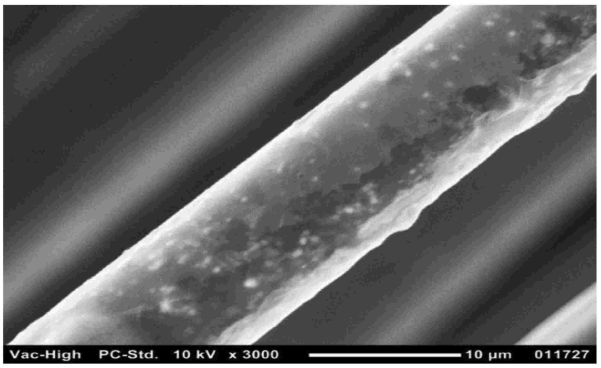
を意図していない。

【図面】

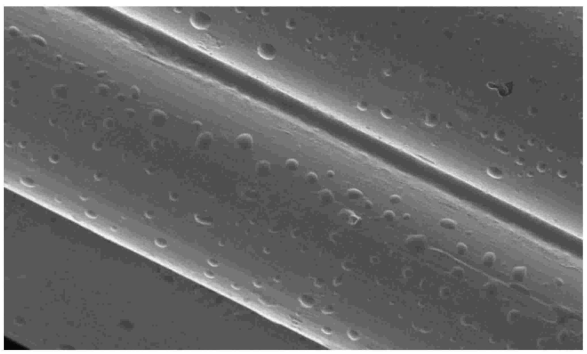
【図１】



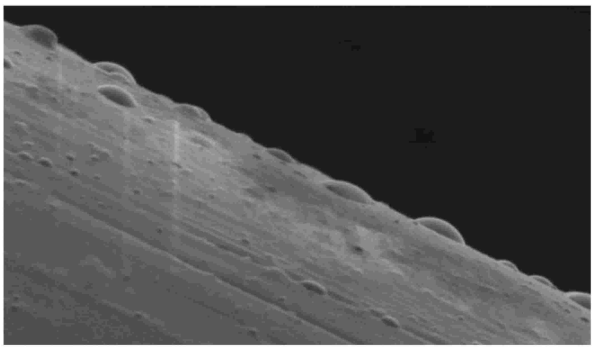

【図２】



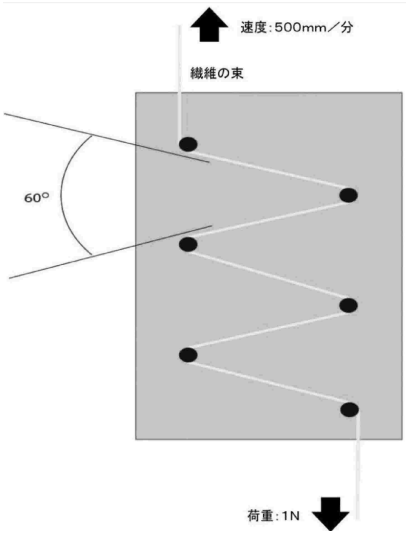

【図３】



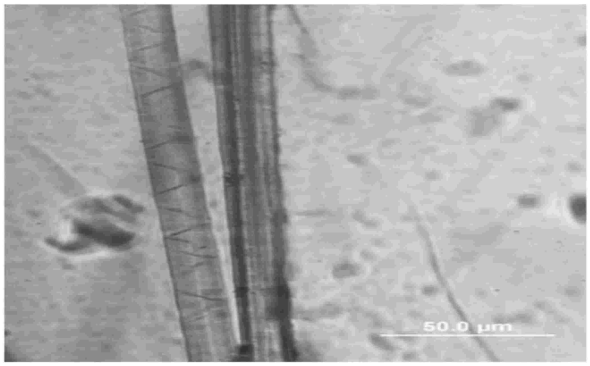
【図４】



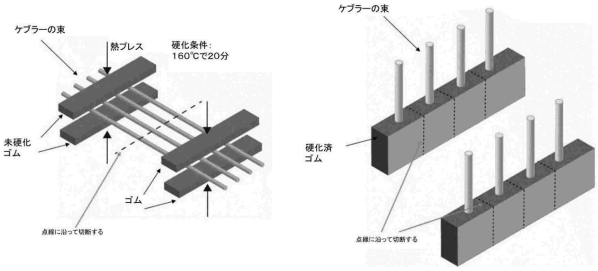
【図５】


速度：500mm／分
繊維の束
60°
荷重：1N

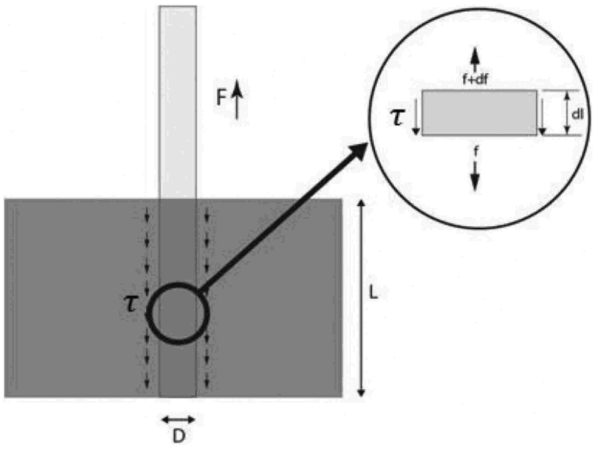
【図６】


50.0 μm

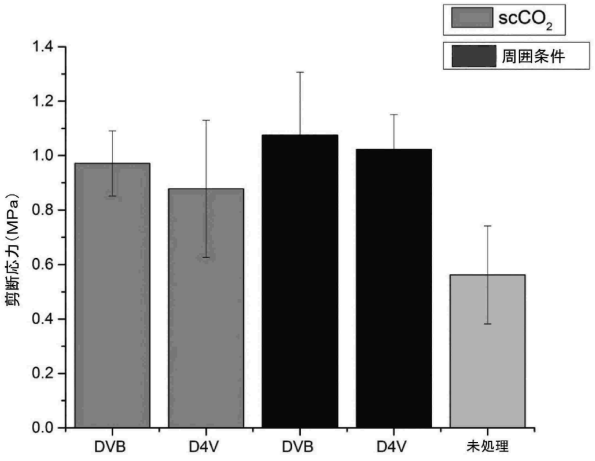
【図７】


ケブラーの束
熱プレス
硬化条件：
160℃で20分
未硬化
ゴム
ゴム
点線に沿って切断する
ケブラーの束
硬化済
ゴム
点線に沿って切断する

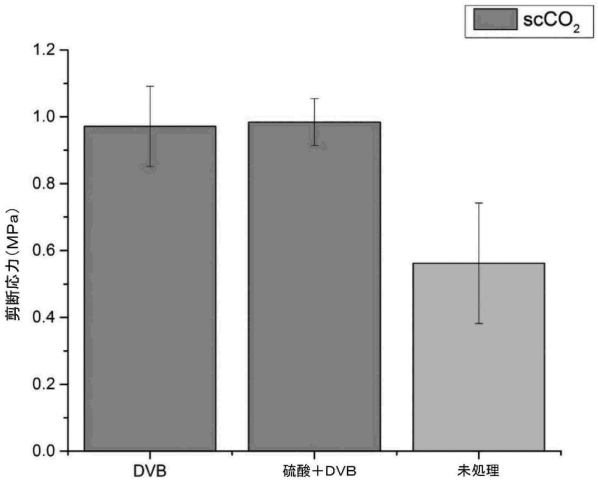
【図８】


F
τ
f+df
dl
f
τ
L
D

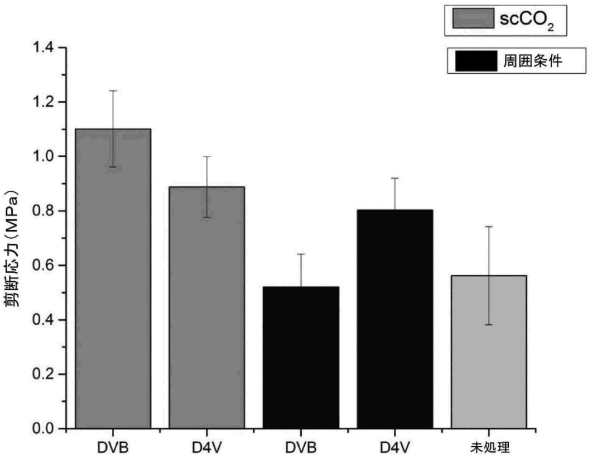
【図９】



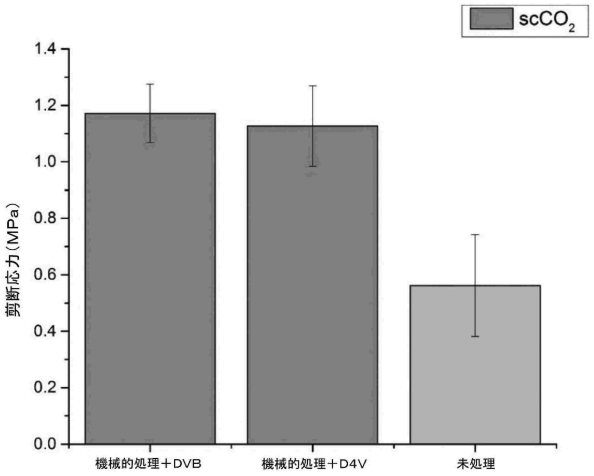

【図１０】




【図１１】




【図１２】



フロントページの続き

米国(US)
ドライブ、シルヴィオ オー コンテ センター フォー ポリマー リサーチ Ａ－３２２
(72)発明者 レッサー アラン ジェイ
アメリカ合衆国、マサチューセッツ州０１００３、アマースト、ノース プレザント ストリート ７１５
(72)発明者 ジャオ ウェイ
アメリカ合衆国、オハイオ州４４２２１、カヤホガ フォールズ、アパートメント ２４、ビーコン ヒル サークル １８３９
(72)発明者 アガーワル シール ピー
アメリカ合衆国、オハイオ州４４１３９、ソロン、ロック ロモンド コート ６１２０
(72)発明者 ラッカイティス ミンダウガス
アメリカ合衆国、オハイオ州４４６４６、マシロン、オークデール ストリート ノースウェスト ７６６０

審査官 川口 裕美子
(56)参考文献 特開２００７－２９７７２２（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３０３４５６（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｄ０６Ｍ １３／０３
Ｄ０６Ｍ １５／６４３
Ｄ０６Ｍ １０１／３６