

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6031917号  
(P6031917)

(45) 発行日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int.Cl.

F I

D O 6 M 15/55 (2006.01)

D O 6 M 15/55

D O 6 M 15/693 (2006.01)

D O 6 M 15/693

D O 6 M 13/11 (2006.01)

D O 6 M 13/11

D O 6 M 13/156 (2006.01)

D O 6 M 13/156

D O 6 M 15/41 (2006.01)

D O 6 M 15/41

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-213984 (P2012-213984)

(22) 出願日 平成24年9月27日(2012.9.27)

(65) 公開番号 特開2014-65996 (P2014-65996A)

(43) 公開日 平成26年4月17日(2014.4.17)

審査請求日 平成27年8月20日(2015.8.20)

(73) 特許権者 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 早川 喜教

愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

(72) 発明者 岩間 遼平

愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

(72) 発明者 眞鍋 隆雄

愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

審査官 馳平 裕美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホース補強用ポリエステル繊維コード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル繊維が、少なくとも(A)ポリエポキシド化合物、(B)ゴムラテックス、(C)クロロ変性レゾルシンの3種を含む第1処理剤によって被覆され、さらにその外層としてレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス(RFL)を含む第2処理剤によって被覆されてなるゴム補強用ポリエステル繊維コードであって、かつ、第1処理剤に含まれる(C)クロロ変性レゾルシンが、第1処理剤の固形分100重量%に対して、0.2~10重量%であることを特徴とするゴム補強用ポリエステル繊維コード。

【請求項2】

前記第1処理剤に含まれる(B)ゴムラテックスが、第1処理剤の固形分100重量%に対して30~70重量%であることを特徴とする請求項1に記載のゴム補強用ポリエステル繊維コード。

【請求項3】

前記第1処理剤に含まれる(C)クロロ変性レゾルシンが、第1処理剤の固形分100重量%に対して0.5~5重量%であることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載のゴム補強用ポリエステル繊維コード。

【請求項4】

前記第1処理剤に含まれる(A)ポリエポキシド化合物が、第1処理剤の固形分100重量%に対して30~70重量%であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のゴム補強用ポリエステル繊維コード。

10

20

## 【請求項 5】

前記第 1 処理剤に含まれるゴムラテックスが、1 種以上のゴムラテックスが混合されるものであり、ゴムラテックスの全固形分 100 重量%に対して、スチレンーブタジエンゴムラテックスが 50 ~ 100 重量%含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム補強用ポリエステル繊維コード。

## 【請求項 6】

前記第 1 処理剤に含まれる (A) ポリエポキシド化合物、(B) ゴムラテックス、(C) クロロ変性レゾルシンの 3 種の合計が、第 1 処理剤の固形分 100 重量%に対して 85 ~ 100 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のゴム補強用ポリエステル繊維コード。

10

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム補強用ポリエステル繊維コードにより補強されたホース。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ホース補強用ポリエステル繊維コードに関する。詳しくは、エチレン・オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム配合物（以下、「EPDM系ゴム」という）との接着性が良好であり、かつ、コード製造時の工程通過性、すなわち、ポリエステル繊維コード表面の処理剤の脱落を改善したホース補強用ポリエステル繊維コードに関する。また、カシメ部の耐液漏れ性に優れたホースや耐疲労性に優れたホースを提供可能とするホース補強用ポリエステル繊維コードに関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、ポリエチレンテレフタレート繊維で代表されるポリエステル繊維は、強度、モジュラスが大きく、伸度、クリープが小さく、かつ耐疲労性に優れている等の物理的特性を有しており、ゴムホース用の補強用繊維として従来から使用されている。ところが、ポリエステル繊維自身の表面が不活性なことから、ゴムとの接着性に乏しいという問題を有している。また、近年、自動車ブレーキホースに使用されるホース分野においては、高温特性に優れた EPDM系ゴムが主に使用されているが、該ゴムは、化学構造に二重結合が少なく、反応性に乏しいという問題を有している。このため、ポリエステル繊維コードと EPDM系ゴムとの接着性を改良する手法が種々検討されている。

30

## 【0003】

一方で、接着剤処理を施すコード製造工程において、接着剤処理されたコードがガイド類と摩擦する際に、接着剤の脱落、ガイド類への付着、飛散が生じ、生産性や作業環境を損なうという問題も提起されている。

## 【0004】

また、繊維コードを自動車ブレーキホースや、カーエアコンホースなどのホースの補強材として使用する場合、ホースが熱老化することや、ホースが繰り返し高温から低温までのヒートサイクルに曝される等により、金具でホースをカシメた部分からの液漏れを起こしやすいという問題を有している。

40

## 【0005】

さらには、自動車ブレーキホースなど過酷な条件下で使用され、的確な応力伝達が求められる用途においては、実用的な耐疲労性を有することが強く要求される。

## 【0006】

上記問題を解決する試みとしては、予めポリエポキシド化合物が付着されたポリエチレンナフタレート繊維に燃糸を施すか、またはポリエチレンナフタレート繊維に燃糸を施してからポリエポキシド化合物が付着された繊維コードに、レゾルシン、ホルマリン、ゴムラテックス (RFL)、ブロックドイソシアネート化合物、およびクロロ変性レゾルシンを含有する処理剤を付与する手法が開示されている（特許文献 1）。

50

## 【 0 0 0 7 】

また、クロロ変性レゾルシンを含む処理液、ブロックダイソシアネート化合物を含む処理液、エポキシ化合物を含む処理液、RFL混合液の4者を組み合わせて1段または2段以上の多段処理する手法が開示されている（特許文献2）。

## 【 0 0 0 8 】

さらには、ポリエポキシド化合物を予め付与したポリエステル繊維に、特定の組成のレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスおよびクロロフェノール化合物を含む処理剤で処理する手法が開示されている（特許文献3）。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

10

## 【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 3 1 6 0 2 7 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 6 - 2 3 2 7 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 8 - 7 9 2 9 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 0 】

しかし、上記の手法では、EPDM系ゴムとの接着性、製造工程での良好な工程通過性、耐液漏れ性、耐疲労性を同時に満足するホース補強用ポリエステル繊維コードは得られないのが現状である。

20

## 【 0 0 1 1 】

本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、エチレン・ - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム配合物（EPDM系ゴム）との接着性が良好であり、かつ、コード製造時の工程通過性（ポリエステル繊維コード表面の接着剤の脱落）を改善し、カシメ部での耐液漏れ性良好なホース補強用ポリエステル繊維コードを提供せんとするものである。さらには耐疲労性に優れたホースを提供可能とするホース補強用ポリエステル繊維コードを提供せんとするものである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。

30

## 【 0 0 1 3 】

（1）ポリエステル繊維が、少なくとも（A）ポリエポキシド化合物、（B）ゴムラテックス、（C）クロロ変性レゾルシンの3種を含む第1処理剤によって被覆され、さらにその外層としてレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス（RFL）を含む第2処理剤によって被覆されてなるホース補強用ポリエステル繊維コードであって、かつ、第1処理剤に含まれる（C）クロロ変性レゾルシンが、第1処理剤の固形分100重量％に対して、0.2～10重量％であることを特徴とするゴム補強用ポリエステル繊維コード。

## 【 0 0 1 4 】

（2）前記第1処理剤に含まれる（B）ゴムラテックスが、第1処理剤の固形分100重量％に対して30～70重量％であることを特徴とする上記（1）に記載のホース補強用ポリエステル繊維コード。

40

## 【 0 0 1 5 】

（3）前記第1処理剤に含まれる（C）クロロ変性レゾルシンが、第1処理剤の固形分100重量％に対して0.5～5重量％であることを特徴とする上記（1）～（2）に記載のホース補強用ポリエステル繊維コード。

## 【 0 0 1 6 】

（4）前記第1処理剤に含まれる（A）ポリエポキシド化合物が、第1処理剤の固形分100重量％に対して30～70重量％であることを特徴とする上記（1）～（3）に記載のホース補強用ポリエステル繊維コード。

## 【 0 0 1 7 】

50

(5) 前記第1処理剤に含まれるゴムラテックスが、1種以上のゴムラテックスが混合されてなるものであり、ゴムラテックスの全固形分100重量%に対して、スチレンーブタジエンゴムラテックスが50～100重量%含まれることを特徴とする上記(1)～(4)に記載のホース補強用ポリエステル繊維コード。

【0018】

(6) 前記第1処理剤に含まれる(A)ポリエポキシド化合物、(B)ゴムラテックス、(C)クロロ変性レゾルシンの3種の合計が、第1処理剤の固形分100重量%に対して85～100重量%であることを特徴とする(1)～(5)に記載のホース補強用ポリエステル繊維コード。

【0019】

すなわち、本発明は、第1処理剤にポリエポキシド化合物とゴムラテックスとクロロ変性レゾルシンを含有し、且つ、クロロ変性レゾルシンの量を極めて限られた範囲に制御することによって、従来ホース補強用ポリエステル繊維コードにおいてどうしても達成できなかった、EPDM系ゴムとの接着性、製造工程での良好な工程通過性、耐液漏れ性および耐疲労性の全ての特性を同時に満足することを可能にしたものである。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、エチレン・ - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム配合物(EPDM系ゴム)との接着性が良好であり、かつ、コード製造時の工程通過性(ポリエステル繊維コード表面のRFLの脱落)を改善し、かつカシメ部での耐液漏れ性および耐疲労性の良好なホース補強用ポリエステル繊維コードを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は繊維コードの工程通過性を評価する金属間走行摩擦試験機を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明のホース補強用ポリエステル繊維コード(以下コードと称す)は、自動車用ホース、特に自動車ブレーキホース用途として、産業上実用的なコードを創出すべく、鋭意検討した結果、EPDM系ゴムとの良好な接着性、ホース製造時のコードからのRFL接着剤の脱落の少ない良好な工程通過性、カシメ部での耐液漏れ性を兼ね備えたホース補強用ポリエステル繊維コードを得るに至ったものである。

【0023】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0024】

本発明で用いるポリエステル繊維は、ジカルボン酸とグリコール成分とからなるポリエステルからなり、特にテレフタル酸とエチレングリコールからなるポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【0025】

本発明のホース補強用ポリエステル繊維コードは、高強度、高タフネス、高弾性率、低収縮、高耐疲労性等の優れた機械的特性をおよび高接着性を有するため、本発明で用いるポリエステル繊維は、以下の特性を有することが好ましい。

(1) 固有粘度(IV) = 0.7～1.2、より好ましくは0.8～1.1

(2) カルボキシル末端基(COOH) = 10～30 eq/t、より好ましくは12～25 eq/t

(3) ジエチレングリコール(DEG)の含有量 = 0.5～1.5重量%、好ましくは0.5～1.2重量%

(4) 強度(T) = 6.0～10.0 cN/dtex、より好ましくは7.0～9.0 cN/dtex

(5) 伸度(E) = 8～20%、より好ましくは10～16%

10

20

30

40

50

( 6 ) 中間伸度 ( M E ) = 4 . 0 ~ 6 . 5 % 、より好ましくは 4 . 5 ~ 6 . 0 %

( 7 ) 乾熱収縮率 ( S 1 5 0 ) = 2 . 0 ~ 1 2 . 0 % 、より好ましくは 3 . 0 ~ 1 0 . 0 %

【 0 0 2 6 】

本発明のホース補強用ポリエステル繊維コードに用いるポリエステル繊維が特に化学的耐久性を有するためには、粘度が高く、カルボキシル末端基が少なく、ジエチレングリコールが少ないことが有利である。

【 0 0 2 7 】

本発明で用いるポリエステル繊維は、繊維度、フィラメント数、断面形状等の制約を受けないが、通常、200~5000 dtex、30~1000 フィラメント、円断面糸が用いられ、250~3000 dtex、50~500 フィラメント、円断面糸が好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明の第1処理剤には、接着性や耐液漏れ性を向上させる観点から、( A ) ポリエポキシド化合物を混合することが必要である。

【 0 0 2 9 】

本発明において処理剤として使用するポリエポキシド化合物は、一分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を、ポリエポキシド化合物100gあたり0.1g当量以上含有する化合物を挙げることができる。具体的には、ペンタエリスリトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、ソルビトールなどの多価アルコール類とエピクロルヒドリンの如きハロゲン含有エポキシド類との反応生成物、過酸化または過酸化水素などで不飽和化合物を酸化して得られるポリエポキシド化合物、すなわち、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキリレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシルメチル)アジペート、フェノールノボラック型、ハイドロキノン型、ビフェニル型、ビスフェノールS型、臭素化ノボラック型、キシレン変性ノボラック型、フェノールグリオキサール型、トリスオキシフェニルメタン型、トリスフェノールPA型、ビスフェノール型のポリエポキシド等の芳香族ポリエポキシド等が挙げられる。特に好ましいのは、ソルビトールグリシジルエーテル型やクレゾールノボラック型のポリエポキシドである。

【 0 0 3 0 】

第1処理剤の全固形分100重量%に対して、( A ) ポリエポキシド化合物は30~70重量%含むことが好ましく、35~65重量%含むことがより好ましい。30重量%より少ないと接着力や耐液漏れ性および工程通過性が低下する可能性があり、70重量%より多いとやはり接着力や耐液漏れ性が低下する可能性や耐疲労性が低下する可能性がある。

【 0 0 3 1 】

本発明の第1処理剤には、接着性や耐液漏れ性を向上させる観点から、( B ) ゴムラテックスを混合することが必要である。

【 0 0 3 2 】

本発明において処理剤として使用するゴムラテックスとしては、天然ゴムラテックス、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックスおよびビニルピリジン-スチレン-ブタジエンゴムラテックス、ポリブタジエンラテックス、エチレン-プロピレン-非共役ジエン系三元共重合体ゴムラテックスなどが挙げられ、これらを単独または混合して使用することができるが、工程通過性および接着性の点から、ゴムラテックスの全固形分100重量%のうち、スチレン-ブタジエンゴムラテックスが50~100重量%を占めるゴムラテックスが好ましく、60~100重量%含むことがより好ましい。50重量%よりも少ないと工程通過性や耐液漏れ性が悪化する可能性がある。

【 0 0 3 3 】

第1処理剤の全固形分100重量%に対して、( B ) ゴムラテックスは30~70重量%含むことが好ましく、35~65重量%含むことがより好ましい。30重量%より少な

10

20

30

40

50

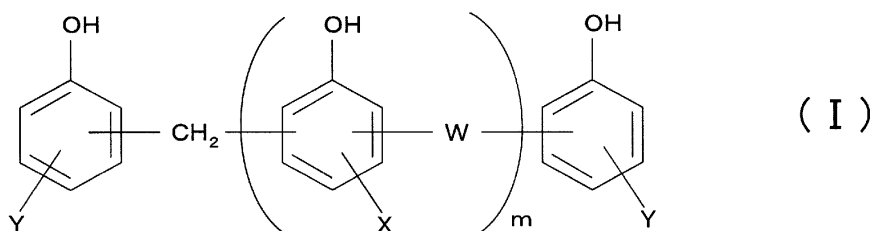
いと接着力や耐液漏れ性が低下する可能性があり、70重量%より多いとやはり接着力や耐液漏れ性が低下する可能性がある。

【0034】

本発明の第1処理剤には、接着性や工程通過性を向上させる観点から、(C)クロロ変性レゾルシンを混合することが必要である。本発明で用いるクロロ変性レゾルシンとは、下記一般式で表される化合物である。

【0035】

【化1】



10

【0036】

ただし、式中のWは $\text{CH}_2$ 、またはS、S-Sを、X、Yの少なくとも一部はClを示し、残りはBr、I、H、OHおよび $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基から選ばれた基を示し、mは1～15の整数である。なお上記式の少なくとも一部にレゾルシン骨格を含むものとする。上記式で示されるクロロ変性レゾルシンは、ハロゲン化フェノール化合物とホルムアルデヒド、任意成分としてその他のフェノール化合物との初期縮合物、硫黄変性レゾルシンとホルムアルデヒド、任意成分としてその他のフェノール化合物との初期縮合物またはハロゲン化硫黄変性レゾルシンとホルムアルデヒド、任意成分としてその他のフェノール化合物との初期縮合物であり、原料の少なくとも一部に塩素の置換基を有する原料、レゾルシン骨格を有する原料を用いて得られる(1種の原料において塩素の置換基とレゾルシン骨格を有していてもよい)ものである。

20

【0037】

これらクロロ変性レゾルシンの調整方法は特に限定されないが、例えば、塩素の置換基を有するハロゲン化フェノールとして、パラクロロフェノール、オルソクロロフェノールなどが出発原料として挙げられ、なかでもパラクロロフェノールが好ましく挙げられる。これらの他、パラブプロモフェノール、パラヨウドフェノール、レゾルシン、オルソクレゾール、パラクレゾール、パラターシャルブチルフェノールおよび2,5-ジメチルフェノールなどを出発原料として併用することが好ましく、なかでもレゾルシン、パラブプロモフェノール、パラクレゾール、およびパラターシャルブチルフェノールがより好ましく、特にレゾルシンを併用することが好ましい。

30

【0038】

このような出発原料をアルカリ触媒存在下にホルムアルデヒドと縮合させることによって、または、出発原料を予め酸触媒の存在下で反応させ得られた縮合物をアルカリ触媒の存在下でホルムアルデヒドと反応させることによって、クロロ変性レゾルシンを得ることができる。

40

【0039】

クロロ変性レゾルシンの具体例としては、2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシフェニルメチル)-4-クロロフェノール(トーマスワン(株)製“カサボンド”、ナガセ化成工業(株)製“デナボンド”など)が挙げられるが、なかでも特にベンゼン核を3以上有するクロロフェノール化合物を主成分とするものが接着性および工程通過性の点から好ましく用いられる。

【0040】

50

第1処理剤の全固形分100重量%に対して、(C)クロロ変性レゾルシンは、0.2~10重量%含むことが必要である。0.2重量%より少ないと接着性や工程通過性が悪化し、10重量%より多いと耐液漏れ性や工程通過性が悪化する。また、(C)クロロ変性レゾルシンの好ましい配合量は、第1処理剤の全固形分100重量%に対して0.5~5重量%である。0.5重量%より少ないと接着性や工程通過性が悪化する可能性があり、5重量%より多いと耐液漏れ性や工程通過性が悪化する可能性がある。

【0041】

本発明の第1処理剤に含まれる(A)ポリエポキシド化合物、(B)ゴムラテックス、(C)クロロ変性レゾルシンの3種の合計は、第1処理剤の固形分100重量%に対して85~100重量%であることが好ましく、より好ましくは90~100%である。85重量%未満の場合、工程通過性や耐液漏れ性が悪化する可能性がある。

10

【0042】

本発明の第1処理剤には、接着性を向上させる観点から、ブロックドポリイソシアネートが混合されていても良い。

【0043】

その場合用いられるブロックドイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とフェノール、クレゾール、レゾルシン等のフェノール類、 $\gamma$ -カプロラクタム、バレロラクタム等のラクタム類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム類およびエチレンジイミン等のブロック化剤との反応物が用いられ、加熱によりブロック剤が遊離して活性なイソシアネート化合物を生じるものである。これらに化合物のうち、特にメチルエチルケトオキシムでブロックされた芳香族ポリイソシアネート化合物、およびジフェニルメタンジイソシアネートの芳香族化合物が特に好ましく使用される。

20

【0044】

また、本発明で使用するのことができるブロックドイソシアネートは、ポリイソシアネート化合物とブロック化剤との解離温度が120~180であることが好ましく、より好ましくは150~170である。解離温度が120未満であると、接着性が不足することがあり、180を超えると、コードが硬くなり、ホース用途として使用した場合に耐疲労性が不足することがある。

30

【0045】

第1処理剤の全固形分100重量%に対して、本発明で使用するのことができるブロックドポリイソシアネート化合物は0~15重量%の配合にするのが良く、特に0~10重量%とするのがよい。15重量%を超えると耐液漏れ性や疲労性が悪化する可能性がある。

【0046】

本発明のホース補強用コードは、第1処理剤塗布および熱処理後に第2処理剤としてレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス(RFL)を塗布する必要がある。

【0047】

ここで、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスとは、レゾルシンとホルムアルデヒドの初期縮合物とゴムラテックスの混合物である。レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とは、アルカリ触媒または酸触媒の存在下で、レゾルシンとホルムアルデヒドを縮合させたものであって、レゾルシン(R)とホルムアルデヒド(F)のモル比が1/0.5~1/3であることが好ましい。より好ましくは、1/1~1/3の範囲である。R/Fのモル比が1/0.5~1/3の範囲を外れると、接着性が低下したり、工程通過性が悪化したりする可能性がある。

40

【0048】

さらには、レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物として、あらかじめジヒドロキシベンゼンとホルムアルデヒドとを無触媒または酸性触媒の下で反応させて得られるノボラック型の樹脂を用いることもできる。具体的には、例えば、レゾルシン1モルに対してホ

50

ホルムアルデヒド 0.7 モル以下とで縮合した化合物（例えば、商品名“スミカノール 700”登録商標、住友化学（株）製）である。レゾルシンとホルムアルデヒドのノボラック型縮合物を使用するに際しては、アルカリ触媒水分散液に溶解後、ホルムアルデヒドを添加し、レゾルシンとホルムアルデヒドのモル比を 1/1 ~ 1/3 に調整することが好ましい。ここで使用するアルカリ触媒としては、アルカリ金属水酸化物であり、好ましくは、水酸化ナトリウムなどが挙げられる。アルカリ触媒水分散液の濃度は 1 ~ 10 モル濃度程度でよい。

#### 【0049】

レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスで使用されるゴムラテックスとしては、天然ゴムラテックス、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックスおよびビニルピリジン-スチレン-ブタジエンゴムラテックス、エチレン-プロピレン-非共役ジエン系三元共重合体ゴムラテックスなどが挙げられ、これらを単独または混合して使用することができるが、耐熱性および接着性の点から、ゴムラテックス固形分 100 重量%のうち、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエン三元共重合体ゴムラテックスが 10 重量%以上を占めるゴムラテックスが好ましく、10 ~ 70 重量%が好ましい。

#### 【0050】

特に被着ゴムが、ブレーキホースに好ましく使用されるエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム（EPDM系ゴム）の場合には、ポリブタジエンゴムラテックス（PB）と、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエンゴムラテックス（VP）を含む混合ゴムラテックスを用いることが好ましく、ゴムラテックスの混合比は、固形分乾燥重量比で PB/VP = 90/10 ~ 30/70、より好ましくは 80/20 ~ 40/60 である。PB/VP 比が 90/10 を越えると、工程通過性が悪化することがあり、PB/VP 比が 30/70 未満では、接着性が低下することがある。

#### 【0051】

さらに、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスのレゾルシン・ホルマリンと、ゴムラテックスの配合比は、固形分重量で RF/L = 1/3 ~ 1/15 であることが好ましく、より好ましくは 1/5 ~ 1/12 である。RF/L 比がこの範囲を外れると、接着性が低下したり、工程通過性が悪化したりする可能性がある。

#### 【0052】

本発明の第 2 処理剤には、接着性や工程通過性を向上させる観点から、（C）クロロ変性レゾルシンを混合することが好ましい。

#### 【0053】

第 2 処理剤の全固形分 100 重量%に対して、（C）クロロ変性レゾルシンは、5 ~ 30 重量%含むことが好ましく、5 ~ 25 重量%含むことがより好ましい。5 重量%より少ないと接着性が悪化する可能性があり、30 重量%より多いと工程通過性や耐液漏れ性が悪化する可能性がある。

#### 【0054】

本発明で使用する処理剤において、レゾルシン（R）とホルマリン（F）の熟成条件は、20 ~ 30 の条件下、2 ~ 8 時間熟成させることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 7 時間である。熟成時間が 4 時間未満であると、工程通過性が悪化することがあり、8 時間を越えると RF 液の粘度が向上し、ポリエステル繊維に RF L 接着剤を均一に塗布することが困難になることがある。

#### 【0055】

また、RF L の熟成条件は、20 ~ 30 の条件下、14 ~ 48 時間であることが好ましく、より好ましくは 16 ~ 36 時間であるのが良い。この範囲外であると接着性が低下することがある。

#### 【0056】

本発明の第 2 処理剤には、接着性を向上させる観点から、ブロックドポリイソシアネートが混合されていても良い。



## 【 0 0 5 7 】

その場合用いられるブロックダイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とフェノール、クレゾール、レゾルシン等のフェノール類、 $\epsilon$ -カプロラクタム、バレロラクタム等のラクタム類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム類およびエチレンイミン等のブロック化剤との反応物が用いられ、加熱によりブロック剤が遊離して活性なイソシアネート化合物を生じるものである。これら化合物のうち、特にメチルエチルケトオキシムでブロックされた芳香族ポリイソシアネート化合物、およびジフェニルメタンジイソシアネートの芳香族化合物が特に好ましく使用される。

10

## 【 0 0 5 8 】

また、本発明で使用するのことができるブロックダイソシアネートは、ポリイソチアネート化合物とブロック化剤との解離温度が120 ~ 180 であることが好ましく、より好ましくは150 ~ 170 であるのが良い。解離温度が120 未満であると、接着性が不足することがあり、180 を超えると、コードが硬くなり、ホース用途として使用した場合に耐疲労性が不足することがある。

## 【 0 0 5 9 】

第2処理剤の全固形分100重量%に対して、ブロックポリイソシアネート化合物は5 ~ 30重量%含むことが好ましく、5 ~ 20重量%含むことが好ましい。5重量%より少ないと接着力が低下する可能性があり、30重量%より多いと耐疲労性が低下する可能性がある。

20

## 【 0 0 6 0 】

次に、本発明のホース補強用ポリエステル繊維コードの製造方法の概略について説明する。

## 【 0 0 6 1 】

ポリエステル繊維に撚りをかけて、未処理コードとする。ここで、撚り形態は、片撚り、諸撚りいずれでも適用できるが、本発明のホース補強用ポリエステル繊維コードでは、片撚りを施すことが好ましい。また、撚り数は、5 t ~ 20 t / 10 cmが好ましく、より好ましくは6 t ~ 18 t / 10 cmである。5 t / 10 cm未満であると、ホースの耐疲労性が不足することがあり、20 t / 10 cm以上であると、コードに捲縮が生じ、工程通過性が悪くなることがある。

30

## 【 0 0 6 2 】

次に、該未処理コードに本発明の処理剤を付与する。本発明で使用する処理剤の総固形分濃度は、5 ~ 30重量%が好ましく、より好ましくは7 ~ 28重量%である。かかる範囲とすると、処理剤が安定性に優れ、ポリエステル繊維にRFL処理剤を均一に塗布することができる。

## 【 0 0 6 3 】

本発明で使用する処理剤をポリエステル繊維に付着させるには、浸漬、ノズル噴霧、ローラーによる塗布などの任意の方法を採用することができる。例えば、リッラー社製コンピュータリターまたは多錘型コードセッター機を用いて処理することができる。

40

## 【 0 0 6 4 】

ポリエステル繊維に対する第1処理剤および第2処理剤の付着量は、各々乾燥重量対比で0.5 ~ 6重量%、特に1.5 ~ 5重量%の範囲が好ましく、この範囲とすることで、ゴムとの接着性および工程通過性が良好になる。付着量の制御は例えば、接着剤濃度、接着剤液浸漬後の液除去条件を設定することによって可能である。

## 【 0 0 6 5 】

ポリエステル繊維に第1処理剤および第2処理剤を付与した後の熱処理は、各々80 ~ 180 で0.5 ~ 5分間、より好ましくは1 ~ 3分間乾燥し、次いで150 ~ 260、より好ましくは200 ~ 250 の温度で0.5 ~ 5.0分間、より好ましくは1 ~

50

3 分間熱処理するのが良い。また、コード物性の制御のため、乾燥は 0 ~ 3 % のストレッチ、熱処理は 0 ~ 3 % のストレッチをかけた後 0 ~ 3 % の弛緩を与えながら行うのが良い。該熱処理温度が低すぎると、被着ゴムとの接着が不十分となり、一方、該熱処理温度が高すぎるとポリエステル繊維が熔融、融着したり、硬くなったり、さらに強力劣化を起こすなど実用に供しなくなる。

【 0 0 6 6 】

本発明のホース補強用ポリエステル繊維コードは、各種ホース、例えばブレーキホース、エアコンホース、燃料ホース等の自動車ホースの補強用コードとして用いることができる。特にブレーキホース用として好適であり、上糸あるいは下糸として用いることができる。

10

【 0 0 6 7 】

さらに本発明は、少なくともホース補強用ポリエステル繊維コードと接触する部分がエチレン・オレフィン・非共役ジエン系ゴム配合物（EPDM系ゴム）であり、かつ上述したホース補強用ポリエステル繊維コードで補強されてなる自動車ブレーキホースであることが好ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明のブレーキホースの形状としては、従来から周知のものを適用することができるが、内層ゴムの上に 1 層または 2 層以上に補強用繊維を巻き回し、その上に外層ゴムを被覆したものが好ましい。

【 0 0 6 9 】

20

補強用繊維コードの巻き回し方法としては、一方の繊維コードと他方の繊維コードが上下交互に巻き回すブレード方式、一方の繊維コードを巻き回した上から他方の繊維コードを巻き回すスパイラル方式などがあり、補強用繊維コードが互いに密着した形状や、補強用繊維コードが互いに間隔をおいている形状があるが、特に指定はない。

【 0 0 7 0 】

ゴムホースの加硫方法としては乾熱下での加硫と水蒸気下での加硫があり、通常、150 ~ 160 で 30 分 ~ 1 時間で行うが、加硫方法、加硫時間および加硫温度などの条件は適宜選択すればよい。

【 0 0 7 1 】

本発明のホースにおいては、ホース補強用ポリエステル繊維コードに触れる状態で EPDM 系ゴムが配置されていればよく、内層ゴムと外層ゴムの種類が異なっても支障はない。例えば、未加硫の EPDM ゴム組成物の内管上に補強用繊維コードを 2 重に編組し、その上に未加硫の EPDM ゴムを被覆したのち、加硫される。

30

【 0 0 7 2 】

本発明の自動車ブレーキホースは、ゴムとコードの接着性が良好であり、かしめ部の耐液漏れ性が良好であることから、ブレーキホースとして実用的な耐疲労性が発現する。

【実施例】

【 0 0 7 3 】

以下、実施例により本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

40

【 0 0 7 4 】

また、本発明においてゴム補強用コードの評価方法は、以下に示すとおりである。

【 0 0 7 5 】

( 1 ) コード剥離接着力

コードを隙間が無いようにアルミ板に巻き付け、アルミ板の両側に表 1 に示した配合組成の EPDM 系ゴムを張り付け、150 で 30 分間プレス加硫を行った。このとき、ゴムの厚さは 3 mm とし、ゴムと繊維コードの面圧が 3 MPa となるように、プレス圧力を調整した。アルミ板の大きさ、繊維コードを巻き付ける面積は任意で構わなく、巻き付け時の張力は 0.5 cN / d t e x とした。放冷後、コードが接着されたゴム側サンプルをアルミ板から取り、更にサンプルを幅 20 mm に切断した。このサンプルを 20 の環境

50

下で50mm/分の速度で、ゴムと繊維コードが90°の角度になるように保ちながら、ゴムから繊維コードを剥離したときの剥離力をN/20mmで表示した。n数は4とした。

【0076】

【表1】

表1

EPDM(住友化学製"エスブレン"EPDM301A)	100部
HAF-カーボンプラック	100部
プロセスオイル(パラフィン系)	50部
亜鉛華	5部
ステアリン酸	5部
加硫剤	4部
加硫促進剤	3部

10

【0077】

(2) 処理剤付着量

20

JIS L1017(1995年)の質量法によって求めた。

【0078】

(3) 工程通過性

繊維コード1本を、図1に示す金属間走行摩擦試験機にセットし、繊維コードを1000m走行させたときのガイド類へのカスの付着状況を指標とした。ガイド類に付着したカスを収集し、重量を測定した。図1は金属間走行摩擦試験機であり、測定用の繊維コードサンプル1からコードを20m/minの速度で送り出す。速度は糸送り用のニップローラー2の回転数で調節する。また荷重3を調節して入り側張力測定位置4にて測定した張力が1000gになるようにする。コードは梨地クロムメッキ加工管5で擦過させられ、メッキ管にカスが付着する。その後出側の張力測定ロール6を通り、さらに上側の糸送り用のニップローラー2を通り回収される。

30

摩擦体：径40mm、表面粗さ12.5Z(JIS-B0601-1994、十点平均粗さ)の梨地クロムメッキ加工管

摩擦体温度：25

測定室の温度、湿度：25、65%

接触角：180°

摩擦体入り側の張力 $T_1$ ：1000g

糸速：20m/分

n数は2とした。

【0079】

40

(4) 耐液漏れ性

耐液漏れ性はエアードフュージョン値で評価した。エアードフュージョン値は次のように測定した。ホース補強用ポリエステル繊維コードをゴム板2枚の間に、2本のコードがクロスするように配置し、160で30分間のプレス加硫を行い、コードの長さが5cmの測定用ピースを作成する。該測定用ピースを100に設定した空気循環型乾熱炉中に1週間放置し、取り出した後に室温まで放冷する。測定用ピースのコード端面が露出している一方の端面に一定の空気圧をかけられるようにし、他方の端面にコード中を透過してくる空気透過性を水柱の高さ変化から計算できるようにする。空気圧を0.2MPaとし、10分間放置したときの水面の移動距離を求めて、エアードフュージョン値(AD値)とした。AD値が小さいほど、ホースとしたときの液漏れが少ないことを意味する。ゴ

50

ムは表 1 に示す組成のものを使用した。n 数は 4 とした。

【 0 0 8 0 】

( 5 ) 耐疲労性

1 0 0 の温度条件下で、各ホースに 0 M P a 9 . 8 M P a 0 M P a 9 . 8 M P a と、インパルス圧を負荷させながら、ホースを繰り返し屈曲させるものであり、ホースが破裂、破断した時の屈曲回数を測定した。n 数は 4 とした。

【 0 0 8 1 】

( 実施例 1 ~ 8 )、( 比較例 1 ~ 4 )

( A ) ポリエポキシド化合物として“ デナコール ” E X 6 1 4 B ( ナガセ化成社製 ) と、( B ) ゴムラテックスと、( C ) クロロ変性レゾルシンとして“ デナボン D E ” ( ナガセ化成工業 ( 株 ) 製 ) と、ブロックドポリイソシアネート化合物として“ エラストロン ” B N 2 7 ( 第一工業製薬株式会社 ) を固形分で表 2 に表す割合で混合した固形分濃度 2 5 重量 % の第 1 処理剤を調製した。

【 0 0 8 2 】

次に第 2 処理剤を以下の方法で調製した。

【 0 0 8 3 】

苛性ソーダ水溶液に、レゾルシン ( R ) を添加し十分に攪拌し分散させる。これにホルマリン ( F ) を R / F 比が 1 / 1 . 5 ( モル比 ) になるように添加して均一に混合し、温度 2 5 で 4 時間熟成させた。次に、“ ニッポール 2 5 1 8 F S ” ( 日本ゼオン ( 株 ) 製、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンゴムラテックス ) 及び “ ニッポール L X - 1 1 1 A ” ( 日本ゼオン ( 株 ) 製、ポリブタジエンゴムラテックス ) を混合したもの ( ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンゴムラテックス / ポリブタジエンゴムラテックス = 5 0 / 5 0 ( 重量比 ) ) を、前記レゾルシン・ホルマリン初期縮合物分散液と固形分比率 ( R F / L 比 ) で 1 / 9 の割合で混合し、温度 2 5 で 2 4 時間熟成した。さらに、“ デナボン D E ” ( ナガセ化成工業 ( 株 ) 製、クロロ変性レゾルシン化合物 2 0 % 溶液 ) を R F L と固形分比率 ( R F L / “ デナボン D E ” ) で 4 / 1 となるように添加し、十分攪拌して、2 5 で 2 0 時間熟成した。最終処理液濃度は 1 3 % であった。

【 0 0 8 4 】

表 2 の中の B は以下のゴムラテックスである。

【 0 0 8 5 】

B - 1 : スチレン - ブタジエンゴムラテックス “ ニッポール L X 1 1 0 ” ( 日本ゼオン ( 株 ) )

B - 2 : ビニルピリジン - スチレン - ブタジエンゴムラテックス “ ニッポール 2 5 1 8 F S ” ( 日本ゼオン ( 株 ) )

B - 3 : ポリブタジエンゴムラテックス “ ニッポール L X 1 1 1 A ” ( 日本ゼオン ( 株 ) )

【 0 0 8 6 】

一方、製糸工程において、ポリエステル繊維 ( 東レ ( 株 ) 製、T 7 0 5 M ( 1 6 7 0 d T e x ) ) のマルチフィラメント 1 本を 8 t / 1 0 c m の片撚りを施して撚糸コードを得た。

【 0 0 8 7 】

該未処理コードを、コンピュータリター処理機 ( C A リッツラー株式会社製 ) を用いて前記の第 1 処理剤に浸漬した後、1 2 0 で 1 分間乾燥し ( ドライ処理 )、引き続き 2 4 0 で 1 分間の熱処理 ( ホット処理 ) を行った。続いて、第 2 処理剤に浸漬した後、1 2 0 で 1 分間乾燥し ( ドライ処理 )、引き続き 2 4 0 で 0 . 5 分間熱処理 ( ホット処理 ) を行い、さらに、2 4 0 で 0 . 5 分間熱処理 ( ノルマライズ処理 ) を行った。

【 0 0 8 8 】

このようにして得られたコードを上記のように、エアーデフュージョン値、コード剥離接着力および工程通過性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

50

また、表 1 に示す E P D M ゴム配合物を押出し機で押出して内管とし、その上に上記で得られた処理コードを交差角 1 0 8 度でブレードし、その外側に内管ゴムと同一の E P D M ゴム配合物を外管として押出し被覆した。それを長尺巻取成形し、1 6 0 で 3 0 分の蒸気缶加硫を行い、内径 1 6 m m、外径 2 4 m m の補強ゴムホースを作製した。ホースの両端に口金具を装着し、耐疲労性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 2】

表2		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
処理	ポリエポキシド化合物重量部	48	0	70	40	49.8	80	20	43	25	40	40	50
	ゴムラテックス重量部	30	40	0	20	25	18	50	25	30	15	15	40
		10	30	0	20	25	0	28	25	30	20	10	9.5
		10	0	0	0	0	0	0	0	0	22	33	0
	クロロ変性レゾルシン重量部	2	10	10	15	0.1	2	2	7	5	3	2	0.5
評価	ブロックドポリイソシアネート化合物重量部	0	20	20	5	0	0	0	0	10	0	0	0
	処理剤付着量												
		1 浴目	3.8	4.5	4.3	4.4	4.4	4.1	4.5	3.9	3.8	4.2	3.7
		2 浴目	4.2	4.2	4.4	4.2	4.0	4.4	4.0	4.7	4.1	4.0	4.5
	コード剥離接着力	N/20mm	95	108	85	80	88	101	86	97	89	94	99
評価	工程通過性	mg	15	122	35	187	39	42	25	35	29	28	15
	エアージェージョン値	mm	15	125	89	20	52	37	55	25	18	20	10
	ホースの耐疲労性	万回	270	150	250	280	220	260	270	260	270	270	280

表 2 に示す評価結果から判るように、本発明によるホース補強用ポリエステル繊維コードは、E P D M系ゴムとの接着性に優れ、かつ工程通過性が良好なコードが得られ、ホース耐疲労性が良好であることがわかる。

【符号の説明】

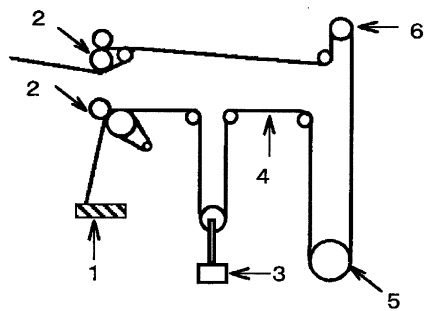
【 0 0 9 2 】

- 1 : 測定用の繊維コードサンプル
- 2 : 糸送り用のニップローラー
- 3 : 荷重
- 4 : 入り側張力測定位置
- 5 : 梨地クロムメッキ加工管
- 6 : 出側の張力測定ロール

10

【 図 1 】

図 1



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
D 0 6 M 101/32 (2006.01) D 0 6 M 101:32

(56)参考文献 特開昭53-142487(JP,A)  
特開2008-007929(JP,A)  
特開2007-177360(JP,A)  
特開平06-158548(JP,A)  
特開平05-098575(JP,A)  
特開平05-093369(JP,A)  
特開平01-174675(JP,A)  
特開2001-146686(JP,A)  
米国特許出願公開第2015/0167232(US,A1)  
特開2012-214138(JP,A)  
特開平9-31854(JP,A)  
特開2011-218982(JP,A)  
特開2000-226776(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
D 0 6 M 13/00~15/715  
B 2 9 B 11/16, 15/08~15/14  
C 0 8 J 5/04~5/10, 5/24