



(10) 申请公布号 CN 118742683 A

(43) 申请公布日 2024.10.01

(21) 申请号 202380022789.8

(22) 申请日 2023.03.23

(30) 优先权数据

2022-060983 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011670 2023.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190094 JA 2023.10.05

(71) 申请人 日本板硝子株式会社

地址 日本

(72) 发明人 山口达也

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 吴克鹏

(51) Int.Cl.

D06M 13/322 (2006.01)

D06M 13/395 (2006.01)

D06M 15/693 (2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

橡胶增强用线

(57) 摘要

本发明的橡胶增强用线具备至少一条股线。股线包含至少一条长丝束和以覆盖上述长丝束的表面的至少一部分的方式设置的被膜。上述被膜包含橡胶成分(其中,不包含经羧基改性后的氢化丁腈橡胶)、马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物作为必需成分,并且包含填充材料作为任选成分。在上述被膜中,相对于橡胶成分100质量份,马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计为10~100质量份,马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比(马来酰亚胺系交联剂的质量/异氰酸酯化合物的质量)大于1,并且相对于橡胶成分100质量份,填充材料小于10质量份。

1. 一种橡胶增强用线,其是用于增强橡胶制品的橡胶增强用线,所述橡胶增强用线具备至少一条股线,所述股线包含至少一条长丝束和以覆盖所述长丝束的表面的至少一部分的方式设置的被膜,所述被膜包含橡胶成分、马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物作为必需成分,并且包含填充材料作为任选成分,其中,所述橡胶成分不包含经羧基改性后的氢化丁腈橡胶,在所述被膜中,相对于所述橡胶成分100质量份,所述马来酰亚胺系交联剂和所述异氰酸酯化合物的合计为10~100质量份,所述马来酰亚胺系交联剂相对于所述异氰酸酯化合物的质量比即所述马来酰亚胺系交联剂的质量/所述异氰酸酯化合物的质量大于1,并且,相对于所述橡胶成分100质量份,所述填充材料小于10质量份。
2. 根据权利要求1所述的橡胶增强用线,其中,在所述被膜中,所述马来酰亚胺系交联剂相对于所述异氰酸酯化合物的质量比即所述马来酰亚胺系交联剂的质量/所述异氰酸酯化合物的质量为1.5以上。
3. 根据权利要求1或2所述的橡胶增强用线,其中,在所述被膜中,相对于所述橡胶成分100质量份,所述马来酰亚胺系交联剂为5~95质量份,并且所述异氰酸酯化合物为5~95质量份。
4. 根据权利要求1或2所述的橡胶增强用线,其中,在所述被膜中,相对于所述橡胶成分100质量份,所述马来酰亚胺系交联剂和所述异氰酸酯化合物的合计为10~80质量份。
5. 根据权利要求4所述的橡胶增强用线,其中,在所述被膜中,相对于所述橡胶成分100质量份,所述马来酰亚胺系交联剂为5~75质量份,并且所述异氰酸酯化合物为5~75质量份。
6. 根据权利要求1或2所述的橡胶增强用线,其中,在所述被膜中,相对于所述橡胶成分100质量份,所述马来酰亚胺系交联剂和所述异氰酸酯化合物的合计为30~80质量份,并且,所述马来酰亚胺系交联剂相对于所述异氰酸酯化合物的质量比即所述马来酰亚胺系交联剂的质量/所述异氰酸酯化合物的质量大于1且为10以下。
7. 根据权利要求6所述的橡胶增强用线,其中,在所述被膜中,相对于所述橡胶成分100质量份,所述马来酰亚胺系交联剂和所述异氰酸酯化合物的合计为30~70质量份。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的橡胶增强用线,其中,所述橡胶成分为选自丁二烯-苯乙烯共聚物、二羧基化丁二烯-苯乙烯聚合物、乙烯基吡啶-丁二烯-苯乙烯三聚物、氯丁二烯、丁二烯橡胶、氯磺化聚乙烯、丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶和经羧基改性后的丁腈橡胶中的至少一种。
9. 根据权利要求8所述的橡胶增强用线,其中,所述橡胶成分为选自氢化丁腈橡胶和经羧基改性后的丁腈橡胶中的至少一种。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的橡胶增强用线,其中,所述马来酰亚胺系交联剂包含4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的橡胶增强用线,其中,所述异氰酸酯化合物包含封端异氰酸酯。

## 橡胶增强用线

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种橡胶增强用线(cord)。

### 背景技术

[0002] 为了进行汽车用内燃机的凸轮轴驱动、喷射泵等辅助设备驱动和产业机械的动力传输而使用橡胶带(gum belt)或金属链条。近年来,对于节能的关注度日益提高,从燃料经济性提高等观点等出发,动力传输效率优异的橡胶带的使用备受关注。另外,橡胶带与金属链条相比还具有强度和弹性模量高、即使在高负载条件下也能够使用的优点。

[0003] 一般而言,橡胶带之类的橡胶制品包含基体橡胶和埋设至该基体橡胶中的橡胶增强用线。橡胶带的强度取决于橡胶增强用线的强度。因此,橡胶增强用线是决定橡胶带寿命的重要构件。

[0004] 有时会从包含橡胶增强用线的橡胶制品的端面发生橡胶增强用线的裂散(日语原文:ほつれ)。例如,对于主要用于内燃机的凸轮轴驱动同步带(timing belt)等齿形带,在其制造工序上产生如下问题:橡胶增强用线在该带(belt)的侧面露出,橡胶增强用线从露出部分裂散,纤维容易在带的端面突出。在纤维从带的端面突出的情况下,有时容易发生下述不良情况:该纤维在带使用时卷绕于带轮(日语原文:プーリ)上等。另外,由于发生裂散,因而橡胶带的破损从已发生裂散的部分开始发展。因此,以往,由于可能产生橡胶制品的耐久性降低等问题,因而对不易发生裂散的增强用线进行了研究。

[0005] 在专利文献1~3中公开了不易发生裂散的橡胶增强用线。

[0006] 在专利文献1中公开了一种橡胶增强用线,其使用玻璃纤维长丝(filament)作为增强用纤维,并且通过适当选择将玻璃纤维长丝集束而成的股线(strand)的捻度等而得到。

[0007] 在专利文献2中公开了一种芯线,其使用芳族聚酰胺纤维作为增强用纤维,并且通过在将无捻芳族聚酰胺纤维用RFL(间苯二酚-福尔马林-胶乳)溶液处理后、将多根处理过的纤维集束并加捻而得到。

[0008] 在专利文献3中公开了一种橡胶增强用线,其通过在作为增强用纤维的长丝的束的表面使用特定的水性处理剂制作被膜而得到。所使用的特定的水性处理剂是如下处理剂:包含橡胶胶乳、交联剂和填充剂,交联剂的含量相对于上述橡胶胶乳中所含的固体成分100质量份为50质量份以上且150质量份以下的范围,上述填充剂的含量为超过50质量份且80质量份以下的范围。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2010-111983号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2008-208997号公报

[0013] 专利文献3:国际公开第201 5/0981 05号

## 发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 上述以往的橡胶增强用线在维持优异的耐弯曲性、并且改善耐裂散性的方面还不充分。

[0016] 为此,本发明的目的在于提供能够同时满足优异的耐裂散性和优异的耐弯曲性两者的橡胶增强用线。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明为一种橡胶增强用线,其是用于增强橡胶制品的橡胶增强用线,

[0019] 上述橡胶增强用线具备至少一条股线,

[0020] 上述股线包含至少一条长丝束和以覆盖上述长丝束的表面的至少一部分的方式设置的被膜,

[0021] 上述被膜包含橡胶成分(其中,不包含经羧基改性的氢化丁腈橡胶)、马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物作为必需成分,并且包含填充材料作为任选成分,

[0022] 在上述被膜中,

[0023] 相对于上述橡胶成分100质量份,上述马来酰亚胺系交联剂和上述异氰酸酯化合物的合计为10~100质量份,

[0024] 上述马来酰亚胺系交联剂相对于上述异氰酸酯化合物的质量比(上述马来酰亚胺系交联剂的质量/上述异氰酸酯化合物的质量)大于1,并且

[0025] 相对于上述橡胶成分100质量份,上述填充材料小于10质量份。

[0026] 发明效果

[0027] 本发明的橡胶增强用线能够同时满足优异的耐裂散性和优异的耐弯曲性两者。

## 附图说明

[0028] 图1是示意性表示对实施例和比较例的橡胶增强用线实施的弯曲试验的方法的图。

## 具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的橡胶增强用线的实施方式进行具体说明。

[0030] 本实施方式的橡胶增强用线是用于增强橡胶制品的线。该橡胶增强用线具备至少一条股线。该股线包含至少一条长丝束(增强用纤维)和以覆盖长丝束的表面的至少一部分的方式设置的被膜。

[0031] 被膜包含橡胶成分(其中,不包含经羧基改性后的氢化丁腈橡胶)、马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物作为必需成分,并且包含填充材料作为任选成分。即,被膜可以包含填充材料,也可以不包含填充材料。

[0032] 在被膜中,相对于橡胶成分100质量份,马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计为10~100质量份,并且马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比(马来酰亚胺系交联剂的质量/异氰酸酯化合物的质量)大于1。另外,在被膜中,填充材料相对于橡胶成分100质量份小于10质量份。

[0033] 本实施方式的橡胶增强用线具备包含上述的橡胶成分、并且并用了作为交联剂的

马来酰亚胺系交联剂以及异氰酸酯化合物的被膜。进而,在被膜中,马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的含量的合计、马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比、以及填充材料的含量被规定为上述的范围。通过使被膜包含马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物两者,从而使交联效果(粘接性)特异性提高。其结果,使本实施方式的橡胶增强用线的耐裂散性提高。进而,在被膜中,按照满足上述条件的方式配合马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物,由此可抑制被膜变硬的情况,因此还能维持橡胶增强用线的优异耐弯曲性。因此,本实施方式的橡胶增强用线能够维持优异的耐弯曲性、并且能够改善耐裂散性,因此能够同时满足优异的耐裂散性和优异的耐弯曲性两者。

[0034] 以下,对本实施方式的增强用线进行更详细的说明。

[0035] 在本实施方式的橡胶增强用线中,构成股线的长丝束包含多条长丝。长丝的材料并无特别限定。作为本实施方式中的橡胶增强用线的长丝,可以使用例如:玻璃纤维长丝、维尼纶纤维所代表的聚乙烯醇纤维长丝、聚酯纤维长丝、尼龙或芳族聚酰胺纤维(芳香族聚酰胺)等聚酰胺纤维长丝;碳纤维长丝或聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维长丝等。其中,优选使用尺寸稳定性、拉伸强度、模量和耐弯曲疲劳性优异的纤维的长丝。例如,优选使用选自玻璃纤维长丝、芳族聚酰胺纤维长丝、聚对苯撑苯并二噁唑纤维长丝及碳纤维长丝中的至少一种纤维长丝。长丝束可以由1种长丝构成,也可以由多种长丝构成。

[0036] 长丝束中所含的长丝的数量并无特别限制。长丝束例如可以包含200条~48000条的范围的长丝。

[0037] 对于长丝束中所含的长丝的表面,可以进行用于提高粘接强度的前处理。前处理剂的优选一例是含有选自环氧基和氨基中的至少一种官能团的化合物。前处理剂的例子包括氨基硅烷、环氧硅烷、线性酚醛(Novolac)型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、溴化环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂等。作为具体的例子,可列举Nagase ChemteX公司的Denacol系列、DIC公司的Epiclon系列、三菱化学公司的Epikote系列等。另外,作为前处理剂,也同样可以使用聚氨酯树脂及异氰酸酯化合物。例如,作为前处理剂,可以使用包含选自环氧树脂、聚氨酯树脂和异氰酸酯化合物中的至少一者的处理剂。通过使用这样的处理剂进行前处理,从而在长丝束与被膜之间进一步设置包含选自环氧树脂、聚氨酯树脂和异氰酸酯化合物中的至少一者的树脂层。通过对表面进行前处理,从而即使在使用例如聚对苯二甲酰对苯二胺纤维长丝之类的难以表现出粘接那样的纤维长丝的情况下,也能够提高基体橡胶与橡胶增强用线的粘接性。需要说明的是,通过长丝的前处理而形成于长丝表面的包含前处理剂的被膜(前处理剂膜)与本实施方式中规定那样的覆盖长丝束的表面的至少一部分的被膜不同,不包含在本实施方式中规定的被膜中。

[0038] 橡胶增强用线中所含的长丝束的数量没有限定,可以为1条,也可以为多条。长丝束也可以为将多条长丝束并合而得的产物。此时,多条长丝束各自可以加捻,也可以不加捻。另外,多条长丝束以合并的状态可以加捻,也可以不加捻。

[0039] 被膜以覆盖长丝束的表面的至少一部分的方式设置。需要说明的是,被膜可以直接设置在长丝束的表面上,也可以隔着其他层(例如通过上述长丝的前处理而形成的被膜(例如上述前处理剂膜))而覆盖长丝束的表面。在本实施方式的橡胶增强用线上也可以不设置除该被膜以外的其他被膜。即,在本实施方式的橡胶增强用线中,覆盖上述长丝束的表面的被膜可以仅由上述被膜构成。

[0040] 被膜通过对长丝束的表面的至少一部分供给后述的被膜用水性处理剂、通过热处理而使其干燥从而形成。水性处理剂向长丝束的表面的供给例如可通过使长丝束浸至被膜用水性处理剂中、或者对长丝束的表面的至少一部分涂布被膜用水性处理剂来实施。需要说明的是,通过此时的热处理,长丝自身所具备的水分和水性处理剂的溶剂(例如水)基本被除去。

[0041] 如上所述,被膜包含除经羧基改性后的氢化丁腈橡胶(X-HNBR)以外的橡胶成分。橡胶成分例如可以为选自丁二烯-苯乙烯共聚物、二羧基化丁二烯-苯乙烯聚合物、乙烯基吡啶-丁二烯-苯乙烯三聚物、氯丁二烯、丁二烯橡胶、氯磺化聚乙烯、丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)和经羧基改性后的丁腈橡胶(X-NBR)中的至少一种。橡胶成分优选为选自氢化丁腈橡胶和经羧基改性后的丁腈橡胶中的至少一种。

[0042] 如上所述,被膜包含马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物。马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物在被膜中作为交联剂发挥功能。即,在本实施方式中,被膜并用作为交联剂的马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物。在被膜中,马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计相对于橡胶成分100质量份为10~100质量份,优选为10~80质量份,更优选为30~80质量份,进一步优选为30~70质量份。在被膜中,当马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计为10~80质量份的情况下,能够实现更优异的耐裂散性和耐弯曲性。在被膜中,当马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计为30~80质量份的情况下,能够实现更为优异的耐裂散性和耐弯曲性。在被膜中,当马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计为30~70质量份的情况下,能够实现更为优异的耐裂散性和耐弯曲性(特别是耐弯曲性的进一步提高)。马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计相对于橡胶成分100质量份可以为60质量份以下。

[0043] 如上所述,被膜中的马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比大于1。即,在被膜中,马来酰亚胺系交联剂的含量超过异氰酸酯化合物的含量的1倍。马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比可以为1.5以上,优选大于1.5,更优选为2.0以上,进一步优选为3.0以上。马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比的上限值并无特别限定。该质量比例例如为20.0以下,优选为10.0以下,更优选为8.0以下,进一步优选为6.0以下。

[0044] 被膜中的马来酰亚胺系交联剂的含量可按照满足上述条件的方式、即按照满足马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计质量、以及马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比的方式来适当调整。被膜中的马来酰亚胺系交联剂的含量例如相对于橡胶成分100质量份可以为5~95质量份,也可以为5~75质量份,还可以为5~60质量份。作为马来酰亚胺系交联剂,可例示双马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺以及N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺等。马来酰亚胺系交联剂优选包含4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷。

[0045] 被膜中的异氰酸酯化合物的含量可按照满足上述条件的方式、即按照满足马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计质量、以及马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比的方式来适当调整。被膜中的异氰酸酯化合物的含量例如相对于橡胶成分100质量份可以为5~95质量份,也可以为5~75质量份,还可以为5~60质量份。作为异氰酸酯化合物,例如可例示芳香族或脂肪族的有机二异氰酸酯、多异氰酸酯、封端异氰酸酯以及封端多异氰酸酯等。异氰酸酯化合物优选包含封端异氰酸酯。

[0046] 例如,对于被膜而言,优选的是,相对于橡胶成分100质量份,马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计为30~80质量份,并且马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比大于1且为10以下。通过使被膜满足这样的构成,可实现耐裂散性和耐弯曲性两者特别优异的橡胶增强用线。

[0047] 被膜可以进一步包含填充材料。即,在被膜中,填充材料相对于橡胶成分100质量份可以为超过0质量份且不足10质量份。作为填充材料,例如可列举炭黑和二氧化硅等共价键系化合物的微粒、难溶性盐的微粒、金属氧化物的微粒、金属氢氧化物的微粒、以及滑石等复合金属氧化物盐的微粒。填充材料通过分散存在于橡胶中而具有提高被膜的拉伸强度和撕裂强度等特性的效果。在这些效果的基础上,填充材料还具有在纤维与被膜之间以及被膜与基体橡胶之间通过提高粘接成分的内聚力来提高粘接强度的效果。在被膜中,如上所述,填充材料的含量相对于橡胶成分100质量份小于10质量份,优选为7质量份以下。在被膜包含填充材料的情况下,通过使被膜中的填充材料的含量相对于橡胶成分100质量份小于10质量份,从而能够维持优异的耐弯曲性。在被膜包含填充材料的情况下,被膜中的填充材料的含量相对于橡胶成分100质量份可以为超过0质量份,可以为3质量份以上。另外,被膜也可以不包含填充材料(即含量为0质量份)。

[0048] 被膜优选不包含间苯二酚-甲醛缩合物。在被膜不包含间苯二酚-甲醛缩合物的情况下,当制作被膜时,可以不使用甲醛和氨等环境负担大的物质。因此,不需要针对作业者的环境对策。

[0049] 被膜可以在上述成分的基础上进一步包含其他成分。

[0050] 被膜中的橡胶成分、异氰酸酯化合物、双马来酰亚胺系化合物和填充材料(以下有时简单记载为“四成分”)的含有率的合计并无特别限定。被膜中的上述四成分的含有率的合计理想的是70质量%以上,更理想的是90质量%以上。被膜可以实质上仅由上述四成分形成。实质上仅由上述四成分形成是指:被膜中的上述四成分的含有率的合计为95质量%以上。另外,被膜可以仅由上述四成分形成。

[0051] 被膜在橡胶增强用线整体中所占的比例并无特别限定,适当调整即可,但优选按照成为橡胶增强用线整体的质量的1~35%的范围内的方式设置。被膜的质量可以为橡胶增强用线整体的质量的10~30%的范围,也可以为15~30质量%的范围。在被膜的质量过多的情况下,有时会发生橡胶制品内的橡胶增强用线的尺寸稳定性降低、橡胶增强用线的弹性模量降低等不良情况。另一方面,在被膜的质量过少的情况下,股线容易裂散或利用被膜保护纤维的功能降低,其结果,有时橡胶制品的寿命降低。

[0052] 对于本实施方式的橡胶增强用线,为了提高其与基体橡胶的粘接性,可以进一步在其表面形成用于提高其与橡胶制品的粘接性的其他被膜(以下记载为“第二被膜”)。在仅利用上述被膜不能得到其与橡胶制品的基体橡胶的充分粘接性的情况下,为了提高与基体橡胶的粘接性,优选在进行了复捻(日语原文:上撚り)的线的表面形成第二被膜。第二被膜的成分只要是能够改善与基体橡胶的粘接的成分即可。例如,优选使用含卤素的聚合物系粘接剂(例如LORD公司制的Chemlok)、包含H-NBR橡胶和交联剂(例如马来酰亚胺系交联剂)的粘接剂等。

[0053] 本实施方式的橡胶增强用线的捻度并无特别限定。施加于一条股线的捻回(以下有时也称为初捻(日语原文:下撚り))的数量例如可以为20~160捻/m的范围、30~120捻/m

的范围或40~100捻/m的范围。进而,施加于多条股线的捻回(以下有时也称为复捻)的数量也同样,例如可以为20~160捻/m的范围、30~120捻/m的范围或40~100捻/m的范围。可以为初捻方向与复捻方向相同的同向捻(日语原文:ラング撚り),也可以为初捻方向与复捻方向为反向的反向捻(日语原文:モロ撚り)。加捻方向没有限定,可以为S方向,也可以为Z方向。

[0054] 以下说明本实施方式的橡胶增强用线的制造方法的一例。需要说明的是,针对本实施方式的橡胶增强用线而说明的事项可应用于以下的制造方法,因此有时省略重复说明。另外,在以下的制造方法中说明的事项可应用于本实施方式的橡胶增强用线。该制造方法的一例包括以下工序。

[0055] 首先,将多条长丝并合而制作长丝束,进而准备用于制作被膜的被膜用水性处理剂。接着,对长丝束的表面的至少一部分供给被膜用水性处理剂。之后,进行用于去除被膜用水性处理剂中的溶剂的热处理。

[0056] 通过上述工序,在长丝束的表面的至少一部分形成被膜。将被膜用水性处理剂供给至长丝束的表面的至少一部分的方法没有限定,例如,可以对长丝束的表面涂布被膜用水性处理剂,也可以将长丝束浸渍至被膜用水性处理剂中。

[0057] 用于去除被膜用水性处理剂的溶剂的热处理条件没有特别限定,需要避免在被膜中的交联剂的反应完全进行那样的条件下进行干燥。因此,在以较高温度(例如80°C以上)进行干燥的情况下,优选将干燥时间设为短时间(例如5分钟以下)。例如,在150°C以下的气氛情况下,可以设为5分钟以下的干燥时间。在一例中,在80°C~280°C的气氛中干燥0.1~2分钟即可。

[0058] 形成有被膜的长丝束可以沿着一个方向加捻。加捻方向可以为S方向,也可以为Z方向。长丝束所含的长丝的数量和长丝束的捻度如上所述,因此省略说明。如此操作,能够制造本实施方式的橡胶增强用线。需要说明的是,也可以形成多条形成有被膜的长丝的束,并将这些多条长丝束并合并施加复捻。复捻的方向可以与长丝束的加捻方向(初捻方向)相同,也可以不同。另外,还可以形成多条形成有被膜的长丝束,并且不对长丝束分别加捻,而是将多条长丝束并合后进行加捻。

[0059] 需要说明的是,可以在对长丝束加捻后形成被膜。需要说明的是,长丝的种类、数量和捻度如上所述。

[0060] 本实施方式的制造方法的一个优选例中,通过对长丝束涂布或浸渗被膜用水性处理剂后,将其并合物沿着一个方向进行加捻,由此形成橡胶增强用线。

[0061] 接着,对被膜用水性处理剂进行说明。

[0062] 被膜用水性处理剂优选包含构成被膜的橡胶成分的橡胶的胶乳。例如,在被膜的橡胶成分为经羧基改性后的丁腈橡胶的情况下,被膜用水性处理剂包含经羧基改性后的丁腈橡胶的胶乳。根据被膜的橡胶成分,被膜用水性处理剂可以仅包含一种橡胶胶乳,也可以包含多种橡胶胶乳。

[0063] 被膜用水性处理剂还包含双马来酰亚胺系化合物和异氰酸酯化合物。被膜用水性处理剂中所含的这些各成分与上述说明的各成分相同,因此在此省略说明。需要说明的是,为了在水性处理剂中均质地存在,这些成分还优选以水分散体的形态使用。

[0064] 被膜用水性处理剂可以进一步包含填充材料。被膜用水性处理剂中可以包含的填

充材料的例子与作为被膜中所包含的填充材料而在上文中说明的物质相同,因此,在此省略说明。

[0065] 被膜用水性处理剂优选不包含间苯二酚-甲醛缩合物。

[0066] 被膜用水性处理剂可以进一步包含除上述以外的其他成分。例如,被膜用水性处理剂可以进一步包含树脂、增塑剂、抗老化剂和稳定剂等作为其他成分。

[0067] 本实施方式的橡胶增强用线用于橡胶制品的增强。利用本实施方式的橡胶增强用线进行了增强的橡胶制品并无特别限定。利用本实施方式的橡胶增强用线进行增强的橡胶制品的例子包括汽车或自行车的轮胎、以及传动带等。传动带的例子包括咬合传动带、摩擦传动带等。咬合传动带的例子包括汽车用同步带等所代表的齿形带。摩擦传动带的例子包括平带、圆带、V带、V楔带等。即,利用本实施方式的橡胶增强用线进行增强的橡胶制品可以为齿形带、平带、圆带、V带、或V楔带。

[0068] 利用本实施方式的橡胶增强用线进行了增强的橡胶制品通过将本实施方式的橡胶增强用线埋设至橡胶组合物(基体橡胶)而形成。将橡胶增强用线埋设至基体橡胶内的方法并无特别限定,可以应用公知的方法。埋设有本实施方式的橡胶增强用线的橡胶制品(例如橡胶带)的耐弯曲性优异,具有高耐久性。因此,本实施方式的橡胶增强用线特别适合于车辆用发动机的同步带、车辆用辅助设备驱动用带等橡胶制品的增强。

[0069] 实施例

[0070] 以下,列举实施例和比较例对本发明的实施方式进行更具体的说明。

[0071] [橡胶增强用线的制造]

[0072] (实施例1)

[0073] 并合12000条碳纤维长丝,制成长丝束。碳纤维长丝的平均直径为7 $\mu$ m。将该长丝束浸渍于具有表1所示组成的被膜用水性处理剂后,使其在200 $^{\circ}$ C下干燥2分钟,得到具有被膜的1条碳纤维线。需要说明的是,处理剂中所含的橡胶成分为羧基改性丁腈橡胶(X-NBR)。对该碳纤维线以80捻/m的比例沿着一个方向加捻。接着,为了提高与基体橡胶的粘接性,在上述被膜上涂布含卤素的聚合物粘接剂(Chemlok402(LORD公司制))并干燥,由此在上述被膜上进一步形成第二被膜。这样得到实施例1的橡胶增强用线。橡胶增强用线中的被膜(不包含第二被膜)的质量为橡胶增强用线整体的质量的20%。

[0074] (实施例2~11)

[0075] 除了将被膜用水性处理剂的组成变更为表1所示的组成以外,在与实施例1同样的条件下制作实施例2~11的橡胶增强用线。

[0076] (比较例1~14)

[0077] 除了将被膜用水性处理剂的组成变更为表2所示的组成这一点以外,利用与实施例1同样的方法制作比较例1~14的橡胶增强用线。

[0078] (实施例12~16)

[0079] 除了将被膜用水性处理剂的组成变更为表3所示的组成以外,在与实施例1同样的条件下制作实施例12~16的橡胶增强用线。需要说明的是,处理剂中所含的橡胶成分为氢化丁腈橡胶(HNBR)。

[0080] (比较例15~20)

[0081] 除了将被膜用水性处理剂的组成变更为表4所示的组成这一点以外,利用与实施

例1同样的方法制作比较例15~20的橡胶增强用线。需要说明的是,处理剂中所含的橡胶成分为氢化丁腈橡胶(HNBR)。

[0082] [表1]

[0083]

		实施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
被膜用水性处理剂	羧基改性丁腈橡胶胶乳(*1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	质量份	10	30	40	50	50	70	80	95	30	50	80	50	80	
	4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷	5	20	5	10	30	5	20	5	20	10	20	10	20	
	质量份	2	1.5	8	5	1.67	14	4	19	1.5	5	4	5	4	
	封端异氰酸酯(*2)	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5	
	马来酰亚胺系交联剂/异氰酸酯化合物的质量比	15	50	45	60	80	75	100	100	50	60	100	50	100	
	炭黑	4	5	5	5	5	4	4	4	5	5	4	5	4	
	交联剂的合计	99	92	91	95	81	85	73	75	89	90	70	89	70	
	耐裂散性														
	强度保持率	%													

(\*1) Nipol Latex (羧基改性型; 日本 Zeon 株式会社制)

(\*2) MEIKANATE DM-7000 (明成化学工业株式会社制)

[0084] [表2]

		比较例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
被膜用水性处理剂	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	羧基改性丁腈橡胶胶乳 (*3)														
	质量份	0	0	0	0	0	5	30	40	50	60	80	100	80	30
	4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷														
	质量份	0	5	40	50	100	0	100	90	0	70	50	30	20	70
封端异氰酸酯 (*4)															
质量份	-	-	-	-	-	-	0.3	0.44	-	0.86	1.6	3.33	4	0.43	
马来酰亚胺系交联剂/异氰酸酯化合物的质量比															
炭黑															
质量份	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0	
交联剂的合计															
质量份	0	5	40	50	100	5	130	130	130	130	130	130	100	100	
耐裂散性															
强度保持率	%	1	1	2	2	3	1	4	5	3	5	4	4	4	59
		33	100	97	92	77	100	39	49	90	36	43	45	64	59

[0085]

(\*3) Nipol Latex (羧基改性型; 日本 Zeon 株式会社制)  
 (\*4) MEIKANATE DM-7000 (明成化学工业株式会社制)

[0086] [表3]

			实施例					
			12	13	14	15	16	
[0087]	被膜用水性处理剂	氢化丁腈橡胶胶乳 (*5)	质量份	100	100	100	100	100
		4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷	质量份	10	30	40	50	70
		封端异氰酸酯 (*6)	质量份	5	20	5	10	5
		马来酰亚胺系交联剂/异氰酸酯化合物的质量比		2	1.5	8	5	14
		炭黑	质量份	0	0	0	0	0
		交联剂的合计	质量份	15	50	45	60	75
耐裂散性			4	5	5	5	4	
强度保持率		%	98	91	96	97	85	

[0088] (\*5) Zetpol Latex (日本Zeon株式会社制)

[0089] (\*6) MEIKANATE DM-7000 (明成化学工业株式会社制)

[0090] [表4]

			比较例						
			15	16	17	18	19	20	
[0091]	被膜用水性处理剂	氢化丁腈橡胶胶乳 (*7)	质量份	100	100	100	100	100	100
		4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷	质量份	0	0	5	30	70	100
		封端异氰酸酯 (*8)	质量份	0	5	0	100	70	30
		马来酰亚胺系交联剂/异氰酸酯化合物的质量比		-	-	-	0.3	1	3.33
		炭黑	质量份	0	0	0	0	0	0
		交联剂的合计	质量份	0	5	5	130	140	130
耐裂散性			1	1	1	5	4	5	
强度保持率		%	38	100	100	44	39	40	

[0092] (\*7) Zetpol Latex (日本Zeon株式会社制)

[0093] (\*8) MEIKANATE DM-7000 (明成化学工业株式会社制)

[0094] [橡胶增强用线的评价]

[0095] (耐裂散性)

[0096] 首先,将各实施例及比较例的橡胶增强用线切断为长度200mm,制成耐裂散性评价用的样品。在片状(25mm×200mm×3mm厚度)的、具有以下表5所示的组成的基体橡胶前体的表面,按照使样品长度方向与基体橡胶前体的长边方向一致、且使相邻的样品平行的方式,无间隙地配置该样品。接着,在上述基体橡胶前体上,按照夹持如上述那样配置的样品的方式,进一步重叠与上述基体橡胶前体同尺寸的另一片状基体橡胶前体。

[0097] 接着,对夹持有样品的上述一对前体从其两面在150°C热压20分钟。基体橡胶前体中含有硫化剂,通过热压而成为经硫化的基体橡胶,制作埋设有橡胶增强用线的样品的橡胶样品。

[0098] 接着,使用裁切机,将所制作的橡胶样品沿着与橡胶样品的长度方向平行的方向切断,通过目视来评价其端面的状态。评价设为5个等级,将切断面平滑且碳纤维在切断面

未裂散的状态设为“5”，将切断面平滑但数条碳纤维在切断面裂散的状态设为“4”，将切断面平滑但数条芳族聚酰胺纤维在切断面裂散、且线有裂缝的状态设为“3”，将切断面平滑但数十条碳纤维裂散而从切断面突出、或者线有裂缝并以裂缝为起点从切断面突出的状态设为“2”，将不能得到切断面的平滑性本身的状态设为“1”。各实施例和比较例的橡胶增强用线的耐裂散性的评价结果示于表1~4中。

[0099] (耐弯曲性)

[0100] 将各实施例和比较例的橡胶增强用线埋设于具有以下表5所示的组成的基体橡胶中，制作耐弯曲性评价用的样品(尺寸:300mm×10mm×3mm)。

[0101] [表5]

成分	质量比
氢化丁腈橡胶(*9)	70
包含二甲基丙烯酸锌的氢化丁腈橡胶(*10)	30
氧化锌	10
硬脂酸	1
炭黑	30
偏苯三甲酸三辛酯	5
硫	0.1
1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯	6
氧化镁	1
4,4'-( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)二苯基胺	0.5
2-巯基苯并咪唑锌盐	0.5
三烯丙基异氰脲酸酯	1

[0103] (\*9) Zetpol 2020(日本Zeon株式会社制)

[0104] (\*10) Zetpol 2000L(日本Zeon株式会社制)

[0105] 对各样品，进行弯曲5万次的弯曲试验。弯曲试验使用图1所示的弯曲试验机10来进行。对各样品，测定弯曲试验前和弯曲试验后的拉伸强度。在此，拉伸强度是采用通常所使用的拉伸试验机和通常所使用的线夹紧装置(grip)来实施、并在此时得到的断裂强度(单位为N/线)。

[0106] 弯曲试验机10具备直径10mm的1个平带轮11、电机(motor)(未图示)和4个引导带轮12。首先，将所制作的样品13架设在5个带轮上。然后，在样品13的一端13a放置重物，对样品13施加10N的载荷。在该状态下，使样品13的另一端13b沿着图1所示的箭头的方向往复运动5万次，使样品13在平带轮11的部分反复弯曲。弯曲试验在室温下进行。这样进行样品13的弯曲试验后，测定弯曲试验后的样品的拉伸强度。

[0107] 求出将弯曲试验前的样品的拉伸强度设为100%时的、弯曲试验后的样品的拉伸强度的比例、即强度保持率(%)。该强度保持率的值越高，耐弯曲性越优异。各实施例和比较例的橡胶增强用线的耐弯曲性的评价结果示于表1~4中。

[0108] (关于评价结果)

[0109] 在实施例1~16的橡胶增强用线的被膜中，相对于橡胶成分100质量份，马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计为10~100质量份，马来酰亚胺系交联剂相对于异氰

酸酯化合物的质量比大于1,并且填充材料相对于橡胶成分100质量份小于10质量份。这些实施例1~16的橡胶增强用线中,耐裂散性为4以上,且强度保持率为70%以上,耐裂散性和耐弯曲性两者均得到优异的结果。

[0110] 实施例1~6、9、10、以及12~16的橡胶增强用线的被膜中,相对于橡胶成分100质量份,马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计为10~80质量份,并且马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比大于1。这些实施例1~6、9、10、以及12~16的橡胶增强用线中,耐裂散性为4以上,且强度保持率为80%以上,耐裂散性和耐弯曲性两者均得到更优异的结果。

[0111] 实施例2~5、9、10、以及13~15的橡胶增强用线的被膜中,相对于橡胶成分100质量份,马来酰亚胺系交联剂和异氰酸酯化合物的合计为30~80质量份,并且马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比大于1且为10以下。这些实施例2~5、9、10、以及13~15的橡胶增强用线中,耐裂散性为5分满分,且强度保持率为80%以上,耐裂散性和耐弯曲性两者均得到特别优异的结果。

[0112] 另一方面,在比较例1~20的橡胶增强用线的被膜中,当不添加马来酰亚胺系交联剂和/或异氰酸酯化合物的情况(比较例1~6、9、以及15~17)下,呈现出耐裂散性能差的结果。另外,交联剂的合计量超过100质量份的比较例7、8、10~12、以及18~20的橡胶增强用线中,虽然耐裂散性提高,但另一方面成为被膜变硬、强度保持率差的结果。另外,虽然交联剂的合计量相对于橡胶成分100质量份满足10~100质量份的范围,但是马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比为1以下的比较例14中,也是虽然耐裂散性提高,但另一方面成为被膜变硬、强度保持率差的结果。另外,对于比较例13的橡胶增强用线的被膜,虽然交联剂的合计量相对于橡胶成分100质量份满足10~100质量份的范围、并且马来酰亚胺系交联剂相对于异氰酸酯化合物的质量比大于1,但是相对于橡胶成分100质量份包含10质量份以上的炭黑,因此虽然耐裂散性提高,但另一方面成为被膜变硬、强度保持率差的结果。

[0113] 产业上的可利用性

[0114] 本发明可以在用于增强橡胶制品的橡胶增强用线中进行利用。

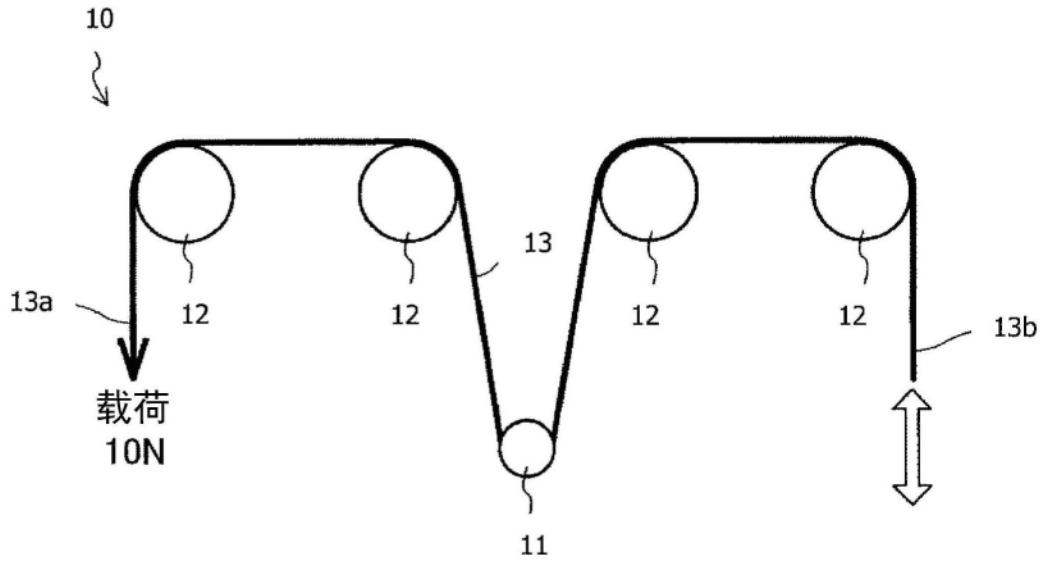


图1