

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3864129号
(P3864129)

(45) 発行日 平成18年12月27日(2006.12.27)

(24) 登録日 平成18年10月6日(2006.10.6)

(51) Int.C1.

F 1

DO6M 15/693	(2006.01)	DO6M 15/693
CO8J 5/06	(2006.01)	CO8J 5/06 C E Q
DO6M 15/00	(2006.01)	DO6M 15/72
DO6M 15/41	(2006.01)	DO6M 15/41
DO6M 15/55	(2006.01)	DO6M 15/55

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-260970 (P2002-260970)
(22) 出願日	平成14年9月6日 (2002.9.6)
(65) 公開番号	特開2004-100059 (P2004-100059A)
(43) 公開日	平成16年4月2日 (2004.4.2)
審査請求日	平成16年8月4日 (2004.8.4)

(73) 特許権者	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(74) 代理人	100090918 弁理士 泉名 謙治
(74) 代理人	100082887 弁理士 小川 利春
(74) 代理人	100072774 弁理士 山本 量三
(73) 特許権者	306014725 オーウェンスコーニング製造株式会社 東京都港区虎ノ門三丁目12番1号 ニッセイ虎ノ門ビル4階
(74) 代理人	100090918 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゴム製品の補強用纖維及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の被覆剤により形成された第1の被膜と、該第1の被膜上に第2の被覆剤により形成された第2の被膜とを有する纖維であって、上記第1の被覆剤が、レゾルシンとホルムアルデヒドとの水溶性縮合物、固形状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックス、及び液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスを含有し、かつ上記第2の被覆剤が、未硬化フェノール樹脂及びゴムを含有することを特徴とするゴム製品の補強用纖維。

【請求項2】

前記第1の被覆剤に含有される固形状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスが、自己架橋型アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスである請求項1記載のゴム製品の補強用纖維。

10

【請求項3】

前記第1の被覆剤に含有される固形状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスが、ソープフリーのアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスである請求項1又は2に記載のゴム製品の補強用纖維。

【請求項4】

前記第1の被覆剤が、更に、ハロゲン含有ポリマーのラテックス、アクリレート系ポリマーのラテックス及びエポキシ樹脂エマルジョンからなる群から選ばれた少なくとも一種以上の成分を含有する請求項1~3のいずれか一つに記載のゴム製品の補強用纖維。

20

【請求項 5】

前記第2の被覆剤に含有されるゴムが、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムである請求項1～4のいずれか一つに記載のゴム製品の補強用纖維。

【請求項 6】

前記第2の被覆剤が、更に、未硬化ポキシ樹脂を含有する請求項1～5のいずれか一つに記載のゴム製品の補強用纖維。

【請求項 7】

前記纖維がガラス纖維である請求項1～6のいずれかに記載のゴム製品の補強用纖維。

【請求項 8】

レゾルシンとホルムアルデヒドとの水溶性縮合物、固形状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックス、及び、液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスを含有する第1の被覆剤を纖維に含浸し、乾燥させて第1の被膜を有する被覆纖維を製造し、次いで、該被覆纖維を撚って撚り糸とし、該撚り糸に未硬化フェノール樹脂及びゴムを含有する第2の被覆剤を付与し、乾燥させ、第1の被膜上に第2の被膜を形成することを特徴とするゴム製品の補強用纖維の製造方法。 10

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、自動車エンジン用等のタイミングベルトを始めとするゴムベルト、ゴムホース、ゴムタイヤ等の各種ゴム製品の補強材として用いられる、ゴム製品の補強用纖維及びその製造方法に関する。 20

【0002】**【従来の技術】****【特許文献1】**

特開平1-221433号公報

【特許文献2】

特開平4-103634号公報

【特許文献3】

特開昭63-234075号公報

【特許文献4】

特開平1-156535号公報

【特許文献5】

特開平11-241275号公報

【特許文献6】

特開平7-190149号公報

【0003】

タイミングベルトを始めとするゴムベルトやゴムタイヤ等の各種ゴム製品の強度や耐久性を高めるために用いられる補強用纖維は、纖維とゴム製品におけるゴム基材との接着性を高め、かつ、纖維自体を保護してゴム製品の耐久性を高めるために、各種の被覆剤により形成された被膜で被覆されているのが一般的である。 40

【0004】

これらの被覆剤としては、特許文献1や特許文献2等に開示されるように、レゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合物及びゴムラテックスを主成分として含有する被覆剤（以下、「RFL被覆剤」ともいう）が知られている。また、特許文献3等に開示されているように、ゴム組成物を有機溶剤に溶解させた被覆剤（以下、「ゴム糊」ともいう）が知られている。

【0005】

また、水素添加ニトリルゴム（以下、「H-NBR」ともいう）やクロロスルfony化ポリエチレン等の耐熱性が高いゴム基材と補強用纖維との接着性をより強固にすることを目的に、特許文献4、特許文献5、特許文献6等に開示されるように、RFL被覆剤により 50

形成された第1の被膜で被覆した纖維を、更に、有機ジイソシアネート、ゴム配合物、加硫剤、加硫助剤等を含有するゴム糊により形成された第2の被膜で被覆することや、その最外層を第3の被膜で被覆することも知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の各種の被覆剤により形成された被膜で被覆されている補強用纖維は、特に自動車等のエンジン用タイミングベルトの補強材（芯線）として用いられる場合には必ずしも充分に満足した性能を有するものではなく、なお、次のような問題点を有している。

【0007】

すなわち、自動車エンジン用のタイミングベルトは、金属製のサイレントチエインに比較して軽量性、静粛性やメンテナンスの容易さ等の点で優れているが、クランクシャフトの動力をカムシャフトやポンプ等へ伝達するための動力伝達機構を、エンジンをコンパクト化するためにエンジンブロックの内側に設置する場合においては、エンジンオイル等と接触する環境下にタイミングベルトを用いなければならず、極めて高い耐油性が要求される。また、上記耐油性に加えて、タイミングベルトは、使用時間の経過に伴うベルトの伸びによって動力伝達機構の機能に支障をきたさないようにするために、補強用纖維には適度なタック性（粘着性の度合い）が要求され、更に、ベルトの耐屈曲疲労性も充分に大きいものが要求される。

【0008】

これらの要求に対し、上記の特許文献1や特許文献2に開示される、RFL被覆剤により形成された被膜で被覆されている補強纖維を用いたタイミングベルトは、ゴム自体の耐油性が比較的低いビニルピリジン-スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスを含むために耐油性は不十分である。また、上記特許文献3に開示されるようなゴム糊のみを被覆剤とする補強用纖維を用いる場合、ガラス纖維等の無機纖維に対する接着性が不十分である。加えて、補強用纖維（芯線）は一般的にフィラメント糸であるため、被覆剤は纖維の表面だけではなく、その内部にまで含浸されている必要があるが、ゴム糊は粘度が高く纖維に対する含浸が不十分であり、得られるベルトの耐久性能が充分でない。

【0009】

また、上記した、特許文献4、特許文献5及び特許文献6に記載されているような、第1の被膜及び第2の被膜の2層を有する補強用纖維を用いたタイミングベルトにおいても、上記した耐油性及び耐屈曲疲労性は充分でない。更に、従来の補強用纖維は、H-NBRゴム組成物のなかでも、加硫剤として主に硫黄を用いたゴム組成物に対しては一応の接着性を示すが、耐熱性をより高めるために加硫剤として過酸化物を用いたゴム組成物、すなわち高飽和H-NBRのゴム組成物に対しては接着性が不充分であり、その結果得られるタイミングベルトの特性を低下させるという問題点を有している。

【0010】

更に、上記特許文献6に記載される、補強用纖維の表面の被覆層である変性フェノール樹脂の層は柔軟性が乏しいために、補強用纖維の取扱いの過程で被覆層が部分的に剥離してしまったり、また、得られるタイミングベルトの耐屈曲疲労性に悪影響が及んだりするという問題を有している。

【0011】

したがって、本発明は上記問題点を解消するためになされたものであり、その目的は、耐油性、耐熱性及び耐屈曲疲労性等において優れたゴム製品、特に、エンジン用タイミングベルトに適し、更には、高飽和H-NBRを用いたゴム製品にも適した、ゴム製品の補強纖維及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明のゴム製品の補強用纖維は、第1の被覆剤により形成された第1の被膜と、該第1の被膜上に第2の被覆剤により形成された第2の被膜とを有す

10

20

30

40

50

る纖維であって、上記第1の被覆剤が、レゾルシンとホルムアルデヒドとの水溶性縮合物、固形状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックス、及び液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスを含有し、かつ上記第2の被覆剤が、未硬化フェノール樹脂及びゴムを含有することを特徴とする。

【0013】

また、本発明のゴム製品の補強用纖維の製造方法は、レゾルシンとホルムアルデヒドとの水溶性縮合物、固形状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックス、及び、液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスを含有する第1の被覆剤を纖維に含浸し、乾燥させて第1の被膜を有する被覆纖維を製造し、次いで、該被覆纖維を撚って撚り糸とし、該撚り糸に未硬化フェノール樹脂及びゴムを含有する第2の被覆剤を付与し、乾燥させ、第1の被膜上に第2の被膜を形成することを特徴とする。

10

【0014】

本発明のゴム製品の補強用纖維によれば、上述のような耐油性を有する固形状のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスに加えて液状のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスを含有する第1の被覆剤により形成された第1の被膜によって纖維が被覆されているので、これを補強材として用いたゴム製品の耐油性を高めることができ、特に、これを芯線として用いたタイミングベルトは著しく耐油性が良好である。

【0015】

また、固形状のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスに加えて用いる液状のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスは、補強用纖維に高いタック性をもたらし、補強用纖維を構成する纖維（下撚り糸）どうしの密着性を向上させて、使用時間の経過に伴うベルトの伸びが生じて動力伝達機構の機能に支障をきたすという点が大きく改善され、かつ、油との接触や屈曲疲労によってベルトの強度が低下したりするという点も大きく改善される。

20

【0016】

更に、本発明の補強用纖維は、上記の第1の被覆剤により形成された第1の被膜の上に、未硬化フェノール樹脂及びゴムを含有する第2の被覆剤により形成された第2の被膜を有し、第1の被膜は纖維との大きい接着性を有するとともに、第2の被膜は、H-NBR等のゴム、特に、耐熱性の優れた高飽和H-NBRを配合したゴム組成物に対する強固な接着性と柔軟性とを兼ね備えている。従って、本発明の補強用纖維を芯線として用いたタイミングベルトは耐油性のみならず、耐熱性や耐屈曲疲労性が良好である。

30

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。なお、以下の記載においては、特に断りがない限り、「部」なる単位は「質量部」を意味し、また、「%」なる単位は「質量百分率」を意味する。

【0018】

まず、レゾルシンとホルムアルデヒドとの水溶性縮合物（以下、「RF縮合物」ともいう）、固形状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックス、及び、液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックスを含有する第1の被覆剤について説明する。

40

【0019】

第1の被覆剤に配合するRF縮合物としては、アルカリ金属の水酸化物、アンモニア、アミン等のアルカリ性触媒の存在下で、レゾルシンとホルムアルデヒドとを反応させて得られた、オキシメチル基に富んだ、水溶性の付加縮合物を使用することができる。特に、レゾルシンとホルムアルデヒドとを1:0.3~2.5のモル比で反応させたRF縮合物が好ましい。

【0020】

第1の被覆剤に配合する固形状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のラテックス（以下、「固形状NBRラテックス」ともいう）とは、110で2時間蒸発させることにより分散媒を除去した後、常温に戻した場合に蒸発残留分として固形状のアクリロニトリル

50

- ブタジエン共重合体（重量平均分子量が 150000 以上）を生じるラテックスを意味する。ここで固形状とは、塊状や被膜状のものを包含する。この固形状 NBR ラテックスを形成するアクリロニトリル - ブタジエン共重合体は、アクリロニトリル含有量が好ましくは 15 ~ 50 %、特には 25 ~ 40 % であるのが好適である。

【0021】

また、得られるタイミングベルト等のゴム製品の耐油性や耐熱性をより高めることができることから、上記固形状 NBR ラテックスとしては、自己架橋型アクリロニトリル - ブタジエン共重合体のラテックス（以下、「自己架橋型 NBR ラテックス」ともいう）、又は、ソープフリーのアクリロニトリル - ブタジエン共重合体ラテックス（以下、「ソープフリー NBR ラテックス」ともいう）であることが好ましく、自己架橋型 NBR ラテックス 10 であることが特に好ましい。

【0022】

自己架橋型 NBR ラテックスとは、自己架橋できる単量体がアクリロニトリル - ブタジエン共重合体に好ましくは 0.5 ~ 5 % 含有されている共重合体のラテックスのことである。このような自己架橋型 NBR ラテックスとしては、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のエチレン性単量体をアクリロニトリル及びブタジエンと共に共重合させたアクリロニトリル - ブタジエン共重合体のラテックスを用いることができる。

【0023】

また、ソープフリー NBR ラテックスとは、乳化剤としての界面活性剤を含有しないか極めて含有量が少ないラテックスのことである。このようなソープフリー NBR ラテックス 20 としては、アルカリ可溶性オリゴマーを乳化剤として用いて単量体を乳化重合して得たアクリロニトリル - ブタジエン共重合体のラテックスを用いることができる。

【0024】

第 1 の被覆剤に配合する液状アクリロニトリル - ブタジエン共重合体のラテックス（以下、液状 NBR ラテックスという）とは、110 度で 2 時間蒸発させることにより分散媒を除去した後、常温に戻した場合に蒸発残留分として液状又は粘稠状のアクリロニトリル - ブタジエン共重合体（重量平均分子量が 1000 ~ 70000 ）を生じるラテックスを意味する。この液状 NBR ラテックスを形成するアクリロニトリル - ブタジエン共重合体は、アクリロニトリル含有量が好ましくは 15 ~ 50 %、特には 25 ~ 40 % であるのが好適である。

30

【0025】

第 1 の被覆剤には、上記の RF 縮合物、固形状 NBR ラテックス及び液状 NBR ラテックス以外に、必要に応じて、老化防止剤等の従来の RFL 被覆剤に用いられているものと同様の添加剤、他のゴムラテックス、又は、樹脂エマルジョンを配合してもよい。老化防止剤としては、鉱油の液状乳化物を挙げることができ、他のゴムラテックスとしては、ハロゲン含有ポリマーのラテックス、アクリレート系ポリマーのラテックス、スチレン - ブタジエン共重合体のラテックス、ポリブタジエンのラテックスを挙げることができ、樹脂エマルジョンとしては、エポキシ樹脂エマルジョン、アクリル樹脂エマルジョン、フェノキシ樹脂エマルジョンを挙げることができる。なお、これらの成分は、第 1 の被覆剤が水を分散媒とする組成物であるため、水溶性の固体、水溶液、ラテックス、又は、エマルジョンのいずれかの形態であることが必要である。

40

【0026】

上記ハロゲン含有ポリマーのラテックスにおけるハロゲン含有ポリマーとしては、例えば、塩素化ゴム、クロロブレンゴム、クロロスルfonyl 化ポリエチレンを挙げることができ、クロロスルfonyl 化ポリエチレンであることが好ましい。また、上記アクリレート系ポリマーのラテックスにおけるアクリレート系ポリマーとしては、例えば、アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルの重合体にカルボキシル基、アクリロニトリル基又はスチレン基を導入したポリマーであって、弾性を有するゴム状のものを挙げができる。更に、上記エポキシ樹脂エマルジョンにおけるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を挙げ 50

ることができる。

【0027】

上記第1の処理剤に必要に応じて配合される上述の成分の中でも、ハロゲン含有ポリマーのラテックス、アクリレート系ポリマーのラテックス及びエポキシ樹脂エマルジョンの中から選ばれた一種以上の成分を配合することが好ましい。かかる場合には、後述する第2の被覆剤により形成される第2の被膜に対する接着性を良好にせしめたり、また、自動車エンジンの稼動の時間経過に伴ってエンジンオイルへ微量に混入する金属酸化物、窒素酸化物又は硫黄酸化物の影響に対する耐性を高めることができる。

【0028】

本発明における第1の被覆剤は、上記のRF縮合物、固形状NBRラテックス、液状NBRラテックス及び必要に応じて配合される上述の成分と、分散媒としての水とを常法にしたがって均一に混合することによって得ることができる。この第1の被覆剤においては、固形状NBRラテックス100部に対して、液状NBRラテックスは10～900部の比率で配合することが好ましく、特に、30～300部の比率で配合することがより好ましく、更に65～150部の比率で配合することが好適である。液状NBRラテックスの比率が10部未満の場合には、得られる補強用纖維のタック性（粘着性の度合い）が低くなり、最終的に得られるタイミングベルトが使用時間の経過に伴って伸びる等の問題が発生する場合がある。また、液状NBRラテックスの割合が900部を超えると、得られる補強用纖維のタック性が極めて高くなつて、補強用纖維の製造に支障をきたす場合がある。なお、上記固形状NBRラテックスと液状NBRラテックスとの比率は、それぞれの蒸発残留分としての質量比率である。

【0029】

また、第1の被覆剤に対して必要に応じて配合される上述の成分の固形状NBRラテックス100部に対する比率としては、他のゴムラテックスは10～400部が好ましく、特に30～300部がより好ましい。また、樹脂エマルジョンは2～70部が好ましく、特に5～18部がより好ましい。なお、この比率は、上記と同様に蒸発残留分としての比率である。

【0030】

また、第1の被覆剤の全蒸発残留分を基準にしたとき、RF縮合物の含有量は蒸発残留分として0.5～15%が好ましく、特に1～10%が好適である。一方、固形状NBRラテックスと液状NBRラテックスと必要に応じて配合される他のゴムラテックス又は樹脂エマルジョンとを合わせた全ラテックスとしての含有量は、蒸発残留分として85～99.5%が好ましく、特に90～99%がより好ましい。全ラテックスの含有量が上記の範囲を外れると、得られる補強用纖維とゴムとの接着性や、最終的に得られるタイミングベルトの耐屈曲疲労性に問題が生じる場合がある。

【0031】

更に、第1の被覆剤の濃度、言い換えると、第1の被覆剤中における上記のRF縮合物、固形状NBRラテックス、液状NBRラテックス、及び、必要に応じて配合される成分等の成分を合計した含有量は、蒸発残留分として、10～50%が好ましく、特に20～40%がより好ましい。該濃度が10%未満であるとガラス纖維へ第1の被覆剤を充分な量で含浸させることが困難となる場合があり、また、50%を超えると第1の被覆剤の安定性が悪くなりゲル化し易くなる場合がある。

【0032】

次に、未硬化フェノール樹脂及びゴムを含有する第2の被覆剤について説明する。第2の被覆剤は、未硬化フェノール樹脂とゴムと溶剤とを混合して得られる。ここで使用される未硬化フェノール樹脂とは、フェノール類とアルデヒド類とから得られる樹脂のうち未だ硬化していない状態のもの、すなわち硬化するための反応性を有するものである。未硬化フェノール樹脂としては、好ましくは、ノボラック及び/又はレゾールを挙げができる。得られる補強用纖維とH-NBRとの接着性を高めることができる点ではノボラックを使用することが好ましく、第1の被膜と第2の被膜との界面での接着状態を良好にできる。

10

20

20

30

40

50

きる点ではレゾールを使用することが好ましい。また、これら両方の利点を活かすためにノボラック／レゾールの比率を、蒸発残留分として好ましくは10／4～10／1にて併用することが好適である。

【0033】

第2の被覆剤におけるゴムとしては、タイミングベルト等の補強されるゴム製品の基材となるゴム組成物との相性を考慮して、ゴム組成物との親和性の大きいゴムの使用が好ましい。好ましい例としては、クロロブレンゴム、クロロスルフォン化ポリエチレン、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム（いわゆる「NBR」）、H-NBR等を挙げることができる。これらの中でも、H-NBRとの接着性を良好にし、かつ、第2の被覆剤により形成された第2の被膜の柔軟性を良好にすることことができ、更に、ゴム自体の耐油性が良好な点で、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴムを使用することが好ましい。

【0034】

また、得られる補強用纖維とH-NBRとの接着性、特に、加硫剤として過酸化物を用いるH-NBRと補強用纖維との接着性を良好にすることができる点や、加熱時においても良好な接着性を維持できる点で、第2の被覆剤には、未硬化ポキシ樹脂を配合することが好ましい。この未硬化ポキシ樹脂は、エポキシ樹脂のうち未だ硬化していない状態のものであり、硬化するための反応性を有するものである。エポキシ樹脂としては、好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等を挙げができる。

10

【0035】

第2の被覆剤における未硬化フェノール樹脂とゴムとの含有比率は、未硬化フェノール樹脂100部に対してゴム10～60部が好ましく、特に30～40部がより好ましい。ゴムの比率が10部より少ないと、第2の被覆剤により形成された第2の被膜の柔軟性が乏しくなる場合がある。逆に、60部を超えると、ゴム製品の基材となるゴム組成物と纖維との接着性に悪影響が及ぶ場合がある。また、未硬化ポキシ樹脂を配合する場合には、未硬化フェノール樹脂100部に対して未硬化ポキシ樹脂2～20部が好ましく、特に5～10部がより好ましい。未硬化ポキシ樹脂の含有比率が2部より少ないと、ゴム製品の基材となるゴム組成物と纖維との接着性を向上させる効果が得られ難い。逆に、20部を超えると、第2の被覆剤により形成された第2の被膜の柔軟性が乏しくなる場合がある。なお、上記の各成分の含有比率はいずれも蒸発残留分としての比率である。

20

【0036】

第2の被覆剤には、上記の成分のほかに必要に応じて、無機充填剤、加硫剤又は添加剤を配合してもよい。無機充填材としては、シリカやカーボンブラック等のゴム組成物の充填材として一般的なものを使用できる。添加剤としては、ゴム組成物の添加剤として一般的な軟化剤、老化防止剤、加硫促進剤等を使用できる。

30

【0037】

また、第2の被覆剤における上記の各成分を溶解又は分散させる溶剤としては、従来のゴム糊に用いられているものの中から単独で或いは2種類以上を組み合わせて使用できるが、ケトン系又はエステル系の溶剤を使用することが好ましい。好ましい例としては、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、酢酸エチル等を挙げられる。

40

【0038】

更に、第2の被覆剤の濃度、言い換えると、第2の被覆剤における未硬化フェノール樹脂、ゴム及び必要に応じて配合される未硬化ポキシ樹脂等の成分を合計した含有量は、蒸発残留分として、3～20%が好ましく、特に5～15%がより好ましい。該濃度が3%未満であると纖維へ第2の被覆剤を充分な量で付与することが困難となる場合がある。また、20%を超えると第2の被覆剤の安定性が悪くなる場合がある。

【0039】

本発明において、上記の第1の被覆剤及び第2の被覆剤によって被覆される纖維は、従来

50

のゴム補強用纖維に用いられている、無機纖維又は有機纖維のいずれでもよい。無機纖維としては、ガラス纖維や炭素纖維を、有機纖維としてはアラミド纖維、PBO（ポリパラフェニレンベンズオキサゾール）纖維、PET（ポリエチレンテレフタレート）纖維、PEN（ポリエチレンナフタレート）纖維等を使用できる。これらの纖維は、第1の被覆剤により形成された第1の被膜と纖維自体との接着性を高めるために、第1の被覆剤で被覆する前に、集束剤やサイジング剤を付与しておくことが好ましい。

【0040】

上記の纖維の中でも、汎用性、価格、タイミングベルトの製造工程に適用させやすい点で、ガラス纖維を使用することが好ましい。ガラス纖維としては、例えば、直径7～9μmのガラスモノフィラメントの200～600本を集束させて得たものを使用できる。また、ガラス纖維の組成としては、特に制限はなく、EガラスやSガラス等を挙げられる。また、ガラス纖維の場合、既存のシランカップリング剤や被膜形成剤等を含有する集束剤により事前処理するのが好ましい。

【0041】

次に、本発明のゴム製品の補強用纖維の製造方法について説明するが、記載された製造方法に限定されるものではない。

【0042】

まず、被覆される纖維を第1の被覆剤を満たした液槽に連続的に浸漬させて、第1の被覆剤を纖維に付着、含浸させた後、続いて、その纖維を200～350の熱風炉等の中で連続的に加熱して、第1の被覆剤を乾燥、固化させることにより第1の被膜を形成し、第1の被膜を有する被覆纖維を得る。

【0043】

このとき、被覆纖維に対する第1の被膜の付着量は、被覆纖維の質量を基準にして、蒸発残留分として、12～25%が好ましく、16～22%がより好ましい。付着量が12%未満であると、被覆纖維の個々のモノフィラメントが第1の被膜によって十分に被覆され難くないので、モノフィラメントどうしが接触してそれらの摩擦によって摩耗しやすくなり、最終的に得られたタイミングベルト等の耐屈曲疲労性が低下する場合があるため好ましくない。一方、付着量が25%を超えると被膜の柔軟性が乏しくなって、やはり最終的に得られたゴムベルト等の耐屈曲疲労性が低下する場合があるため好ましくない。

【0044】

次いで、上記被覆纖維を1本ずつ個々に、或いは複数本合わせつつ、リング撚糸機等の撚糸機により撚って下撚り糸とする。この下撚り工程での撚り数は0.5～4回/25mmであることが好ましい。なお、無撚りの状態で一旦巻き取った被覆纖維を撚って下撚り糸としてもよいが、被覆纖維を得る上記工程の巻き取り装置を撚糸機として、被覆纖維を得る工程と下撚り工程とを併せ行うことによって下撚り糸を得てもよい。

【0045】

続いて、上記下撚り糸の5～20本を合わせつつ、リング撚糸機又はフライヤー撚糸機等の撚糸機により撚って上撚り糸とする。この上撚り工程での撚り数は0.5～4回/25mmであることが好ましく、従来のゴム補強用纖維と同様に、上撚り工程での撚り方向は下撚り工程での撚り方向と逆方向にする。

【0046】

最後に、上記した第2の被覆剤を満たした液槽に上記上撚り糸を連続的に浸漬するか、第2の被覆剤を上記上撚り糸の表面に噴霧又は塗布等を施すことにより、第2の被覆剤を上撚り糸に付与した後、続いて、その上撚り糸を120～200の熱風炉等の中で連続的に加熱して、第2の被覆剤を乾燥、固化させることにより第2の被膜を形成し、本発明のゴム製品の補強用纖維を得る。

【0047】

このとき、補強用纖維に対する第2の被膜の付着量は、補強用纖維の質量を基準にして、蒸発残留分として、1～15%が好ましく、特に3～10%がより好ましい。付着量が1%未満であると補強用纖維とゴム製品の基材となるゴム組成物との接着性を高める効果が

10

20

20

30

40

40

50

不十分となる場合がある。付着量が 15 % を超えても接着性を高める効果は余り大きくならず、かえって接着性を阻害する場合がある。

【0048】

なお、本発明のゴム製品の補強用纖維によって補強すべきゴム製品の基材となるゴム組成物には特に限定はないが、耐油性や耐熱性が良好なタイミングベルトを得ることができる点で、上記ゴム組成物は水素化ニトリルゴム、アクリルゴム又はフッ素ゴムを主成分とするものであることが好ましく、水素化ニトリルゴムを主成分とするものであることが特に好ましい。

【0049】

【実施例】

10

以下に、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

【実施例1】

固形状 NBR ラテックスとしての自己架橋型 NBR ラテックス（商品名「Nipol A F 1001」、日本ゼオン社製、NBR の重量平均分子量：約 300000、蒸発残留分：45%）31.1 部、液状 NBR ラテックス（商品名「Nipol 1312」、日本ゼオン社製、NBR の重量平均分子量：約 9000、蒸発残留分：33%）42.4 部、RF 縮合物（蒸発残留分：7%）14.3 部、アンモニア水（濃度 18%）0.5 部、及び、イオン交換水を混合して濃度 29% の第 1 の被覆剤を得た。

【0050】

次に、高強度ガラス（S ガラス）からなる直径 7 μm のガラスモノフィラメントの 200 本を、アミノシランカップリング剤を主成分とする集束剤を付与しつつ集束した後、乾燥させてガラス纖維を得た。このガラス纖維の 3 本を引き揃えつつ、上記第 1 の被覆剤を満たした液槽に連続的に浸漬させて、第 1 の被覆剤をガラス纖維に付着、含浸させた。次いで、該ガラス纖維を温度 250 の熱風炉の中で 1 分間連続的に加熱して、第 1 の被覆剤を乾燥、固化させて第 1 の被膜を形成させ、被覆ガラス纖維を得た。なお、第 1 の被覆剤の付着量は被覆ガラス纖維の質量を基準にして蒸発残留分として 18% とした。

【0051】

更に、上記被覆ガラス纖維を 1 本ずつ、撚り数が 2 回 / 25 mm となるようにリング撚糸機を用いて下撚りして下撚り糸を得た。続いて、上記下撚り糸 11 本を引き揃えつつ、下撚りとは逆の撚り方向で撚り数が 2 回 / 25 mm となるように、別のリング撚糸機を用いて上撚りして上撚り糸を得た。

30

【0052】

次に、未硬化フェノール樹脂としてのノボラック 60 部及びレゾール 40 部と、ゴムとしてのアクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴム 35 部と、未硬化ポキシ樹脂としてのビスフェノール A 型エポキシ樹脂 7 部と、下記する溶剤とを混合して濃度 10% の第 2 の被覆剤を得た。なお、上記の各成分の比率は蒸発残留分としての比率である。また、上記溶剤としては、メチルイソブチルケトンとメチルエチルケトンと酢酸エチルとを質量比で 8 : 1 : 4 で混合したもの用いた。

【0053】

上記第 2 の被覆剤を満たした液槽中に、上記で得た上撚り糸を、連続的に浸漬させて、第 2 の被覆剤を上撚り糸に付与した。次いで、該上撚り糸を温度 130 の熱風炉の中で 1 分間連続的に加熱して、第 2 の被覆剤を乾燥、固化させて第 2 の被膜を形成させ、ゴム製品の補強用纖維を得た。なお、第 2 の被覆剤の付着量は補強用纖維の質量を基準にして蒸発残留分として 7% とした。

40

【0054】

【実施例 2】

未硬化フェノール樹脂としてのノボラック 60 部及びレゾール 40 部と、ゴムとしてのアクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴム 35 部と、実施例 1 と同じ溶剤とを混合して得た濃度 10% の第 2 の被覆剤を用いた以外は、実施例 1 と同じガラス纖維及び第 1 の被覆剤を用いて、実施例 1 と同じ条件の製造方法によって本発明のゴム製品の補強用纖維を得

50

た。

【0055】

[実施例3]

実施例1の第1の被覆剤に配合した自己架橋型NBRラテックス31.1部に代えて、固形状NBRラテックスとしてのソープフリーNBRラテックス(商品名「Nipol S X1503」、日本ゼオン社製、NBRの重量平均分子量:約300000、蒸発残留分42%)33.3部を配合し、混合して得た濃度29%の第1の被覆剤を用いた以外は、実施例1と同じガラス纖維及び第2の被覆剤を用いて、実施例1と同じ条件の製造方法によって本発明のゴム製品の補強用纖維を得た。

【0056】

10

[実施例4]

実施例1の第1の被覆剤に配合した自己架橋型NBRラテックス31.1部に代えて、固形状NBRラテックス(商品名「Nipol 1562」、日本ゼオン社製、NBRの重量平均分子量:約300000、蒸発残留分41%)34.1部を配合し、混合して得た濃度29%の第1の被覆剤を用いた以外は、実施例1と同じガラス纖維及び第2の被覆剤を用いて、実施例1と同じ条件の製造方法によって本発明のゴム製品の補強用纖維を得た。

【0057】

[比較例1]

ゴムラテックスとしてのビニルピリジン-スチレン-ブタジエン三元共重合体のラテックス(商品名「Pyratex」、日本エイアンドエル社製、蒸発残留分41%)60.0部、クロロスルfony化ポリエチレンのラテックス(商品名「CSM450」、住友精化社製、蒸発残留分40%)10.6部、RF縮合物(蒸発残留分7%)21.9部、アンモニア水(濃度18%)2.4部、及び、イオン交換水を混合して得た濃度30%の第1の被覆剤を用いた以外は、実施例1と同じガラス纖維及び第2の被覆剤を用いて、実施例1と同じ条件の製造方法によってゴム製品の補強用纖維を得た。

20

【0058】

[比較例2]

固形状NBRラテックスとしての自己架橋型NBRラテックス(商品名「Nipol AF1001」、日本ゼオン社製、蒸発残留分45%)62.2部、RF縮合物(蒸発残留分7%)14.3部、アンモニア水(濃度18%)0.5部、及び、イオン交換水を混合して得た濃度29%の第1の被覆剤を用いた以外は、実施例1と同じガラス纖維及び第2の被覆剤を用いて、実施例1と同じ条件の製造方法によってゴム製品の補強用纖維を得た。

30

【0059】

[比較例3]

クロロスルfony化ポリエチレン(商品名「ハイパロン40」、デュポン・ダウ・エラストマー社製)10部、ポリイソシアネート(商品名「MR-200」、日本ポリウレタン社製)5部、加硫剤としてのp,p'-ジベンゾイルベンゾキノンジオキシム2部、無機充填材としてのカーボンブラック5部、及び、溶剤としてのトルエンを混合して得た濃度10%の第2の被覆剤を用いた以外は、実施例1と同じガラス纖維及び第1の被覆剤を用いて、実施例1と同じ条件の製造方法によってゴム製品の補強用纖維を得た。

40

【0060】

[比較例4]

変性フェノール樹脂(商品名「スミライトレジンPR12687」、住友デュレズ社製)を溶剤としてのメチルエチルケトンと混合して溶解させ、濃度25%の第3の被覆剤を得た。

【0061】

比較例3で得られた補強用纖維を、上記第3の被覆剤を満たした液槽に連続的に浸漬させて、第3の被覆剤を補強用纖維に付与した。次いで、該補強用纖維を温度130°の熱風

50

炉の中で1分間連続的に加熱して、第3の被覆剤を乾燥、固化させて第3の被膜を形成させ、ゴム製品の補強用纖維を得た。なお、第3の被覆剤の付着量は、補強用纖維の質量を基準にして固形分として2%とした。

【0062】

[比較例5]

固形状NBRラテックス（商品名「Nipol 1562」、日本ゼオン社製、蒸発残留分41%）68.3部、RF縮合物（蒸発残留分7%）14.3部、アンモニア水（濃度18%）0.5部、及び、イオン交換水を混合して得た濃度29%の第1の被覆剤を用いた以外は、実施例1と同じガラス纖維及び比較例3と同じ第2の被覆剤を用いて、実施例1と同じ条件の製造方法によってゴム製品の補強用纖維を得た。

10

【0063】

[試験例]

上記の実施例1～3及び比較例1～4によって得られた各ゴム製品の補強用纖維について、下記の配合のゴム組成物を基材としたゴム製品についての接着性及び耐油性の評価を次の方法によって行った。その結果を表1に示す。

【0064】

・ゴム組成物

水素化ニトリルゴム（商品名：ゼットポール2000、日本ゼオン社製）：100部、酸化亜鉛：10部、メタクリル酸亜鉛：15部、2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩：1部、置換ジフェニルアミン：1部、カーボンブラック[HAF]：3部、シリカ水和物：30部、ジクミルパーオキサイド：10部、1,3-ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン：5部、硫黄：0.3部、TMTD[テトラメチルチウラムジスルフィド]：1部、MBT[2-メルカプトベンゾチアゾール]：0.5部。

20

【0065】

・接着性の評価方法

上記のゴム組成物を加工し得た厚さ3mm、幅25mm、長さ100mmのゴムシートの上に、長さ方向に沿って補強用纖維を隙間なく並べた後、上記と同じゴムシートを載せて、上下のゴムシート間に補強用纖維を挟んだ状態とした。これを加熱プレス装置を用いて、温度170、圧力42kgfの条件で20分間加熱、加圧して、試験片とした。

この試験片について、オートグラフを用いて50mm/分の引張り速度で補強用纖維とゴムシートとの間で剥離させ、補強用纖維とゴムシートとの接着強さを測定した。

30

【0066】

・耐油性の評価方法

(1) 油浸漬後の接着性

上記の接着性の評価と同様に作成した試験片を、温度100の自動車用エンジンオイルを満たした液槽に入れ、500時間浸漬してから取り出してオイルを拭き取った後に、オートグラフを用いて50mm/分の引張り速度で補強用纖維とゴムシートとの間で剥離させ、補強用纖維とゴムシートとの接着強さを測定した。

(2) 注油屈曲疲労試験後の引張り強さ保持率

各ゴム製品の補強用纖維と上記のゴム組成物とを用いて、幅9mm、厚さ2mm、長さ400mmの平ベルトをそれぞれ作製した。なお、この平ベルトは、短冊状の平ゴム板の中心部に1本の補強用纖維が埋設され、かつ、埋設された補強用纖維が平ゴム板の両端部それぞれから延出されている構造のものであり、平ゴム板の部分が上記の寸法のベルト部分とされている。この平ベルトについて、以下に示す方法で耐油性を評価した。

40

【0067】

図1に示す構造の注油屈曲疲労試験機を用いて試験を行った。図1においては、3個の直径30mmの平ブーリー21、22及び23が回転可能な状態で往復運動部2に固定されており、この往復運動部2は滑走可能な状態でスライドレール3に接合されている。上記往復運動部2は、これに接合されているエアーシリンダー4のシリンダー軸41によって駆動され、図中の矢印の方向で往復運動する。また、スライドレール3は架台6及び7に

50

固定され、更にエアーシリンダー 4 が架台 6 に固定されており、架台 6 及び 7 が基盤 8 に固定されている。

【0068】

まず、上記の注油屈曲疲労試験機 1 に平ベルト 5 を図 1 に示すように装着した。すなわち、平ベルト 5 のベルト部分 51 を上記平ブーリー 21、22 及び 23 のそれぞれに沿わせて掛け、平ベルト 5 の端部から延出されている補強用纖維 52 の一方をブーリー 9 及び 10 に掛けた後に、基盤 8 に固定されているボルト 12 に固定し、補強用纖維 52 の他方をブーリー 11 に掛けた後に平ベルト 5 に張力を与えるための錘 13 (質量 11.5 kg) に接合した。

【0069】

そして、平ベルト 5 と平ブーリー 21 とが接触する部分に自動車用エンジンオイルを 1 時間当たり 100 c c の量で、図示しない供給装置によって上方から滴下しながら、片道の移動距離を 180 mm として往復運動部 2 を移動させ、往復運動に伴って、平ベルト 5 と平ブーリー 21、22 及び 23 とが接触する部分を移動させてベルト部分 51 に屈曲を与えることにより平ベルト 5 に注油屈曲疲労試験を施した。なお、往復運動部 2、平ブーリー 21、22 及び 23、並びに平ベルト 5 の周囲を囲むように設置された図示しない恒温槽によって、雰囲気温度を 120 に維持した。

【0070】

試験は往復運動部 2 の一往復を 1 回と計数して毎分 60 回の速さで移動させ、100 万回往復動させて平ベルト 5 を屈曲疲労させた後、注油屈曲疲労試験機 1 から平ベルト 5 を取り外し、その引張り強さを、測定機の引張り速度が 250 mm / 分の条件で測定した。

【0071】

評価は、注油屈曲疲労試験後の平ベルトの引張り強さの値を、同じ補強用纖維を用いて同じ条件で作製した注油屈曲疲労試験をしていない平ベルトの引張り強さの値で除した値を百分率に換算して引張り強さ保持率とし、これを平ベルトの注油屈曲疲労試験による引張り強さの低下の度合いを評価する指標とした。

【0072】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	
接着強さ (N/25mm)	常態	225	211	216	216	30
	油浸漬後	225	183	215	204	
引張り強さ保持率 (%)		83	80	82	80	
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
接着強さ (N/25mm)	常態	222	223	147	180	
	油浸漬後	108	220	98	128	
引張り強さ保持率 (%)		45	35	75	77	

【0073】

表 1 に示したとおり、本発明のゴム製品の補強用纖維 (実施例 1 ~ 3) は、加硫剤として過酸化物を用いる高飽和 H - N B R を配合したゴム組成物との接着性に優れている。また、油浸漬後においても接着強さが大きく低下することなく、注油屈曲疲労試験後の引張り強さ保持率が高いので、耐油性にも優れていることが分かる。特に、R F L 被覆剤における固形状 N B R ラテックスとして自己架橋型 N B R ラテックスを使用し、かつ、第 2 の被覆剤に未硬化ワポキシ樹脂を配合した場合 (実施例 1) では、接着性及び耐油性の両方が極めて優れている。

10

20

30

40

50

【0074】

これに対し、従来のRFL被覆剤を使用した比較例1と固形状NBRラテックスのみを配合して液状NBRラテックスを配合していない第1の被覆剤を使用した比較例2とでは、第2の被覆剤が本発明と同じであるので常態における接着性は同等であるが、油浸漬後の接着強さと注油屈曲疲労試験後の引張り強さ保持率との一方又は両方が低いので、耐油性が劣っていることが分かる。

【0075】

また、従来の第2の被覆剤を用いた比較例3と従来の第2の被覆剤及び第3の被覆剤を用いた比較例4とでは、第1の被覆剤が本発明と同じであるにもかかわらず、常態及び油浸漬後の接着強さが低いばかりではなく、注油屈曲疲労試験後の引張り強さ保持率も少なからず悪い。

10

【0076】

更に、固形状NBRラテックスのみを配合して液状NBRラテックスを配合していない第1の被覆剤及び従来の第2の被覆剤を用いた比較例5では、常態及び油浸漬後の接着強さと注油屈曲疲労試験後の引張り強さ保持率とが低いので、接着性及び耐油性の両方において劣っていることが分かる。

【0077】

【発明の効果】

本発明のゴム製品の補強用纖維は、これを補強材として用いたゴム製品の耐油性、耐熱性及び耐屈曲疲労性を大きく改善する。また、本発明のゴム製品の補強用纖維は、高乾和H-
-NBRを配合したゴム組成物に対しても優れた接着性を有する。

20

【0078】

従って、特に、本発明のゴム製品の補強用纖維を、特に、タイミングベルトの補強材として用いた場合には、タイミングベルトの耐油性、耐屈曲疲労性及び耐熱性を大幅に向上させることができるので、耐熱性及び耐屈曲疲労性が要求される用途のみならず、エンジンオイルと接触するような耐油性が要求されるタイミングベルト等の用途にも適用することができる。

【図面の簡単な説明】

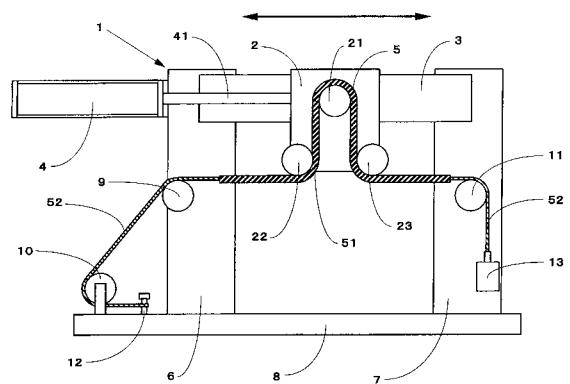
【図1】注油屈曲疲労試験機の構造を示す概略図である。

【符号の説明】

30

1 : 注油屈曲疲労試験機	2 : 往復運動部
3 : スライドレール	4 : エアーシリンダー
5 : 平ベルト	6、7 : 架台
8 : 基盤	9、10、11 : ブーリー
12 : ボルト	13 : 錘
21、22、23 : 平ブーリー	

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.CI. F I
C 0 8 L 21/00 (2006.01) C 0 8 L 21:00

(72) 発明者 渡邊 修次
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72) 発明者 嶋村 韶
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72) 発明者 安藤 公博
東京都千代田区神田鍛冶町三丁目6番地3 旭ファイバーグラス株式会社内

審査官 馳平 裕美

(56) 参考文献 特開平7-331594 (JP, A)
特開2002-339255 (JP, A)
特開2004-68241 (JP, A)
特開平11-241275 (JP, A)
特開平6-1860 (JP, A)
特開平4-103634 (JP, A)
特開昭63-234075 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int.CI., DB名)

D06M 13/00~15/715
B29B 11/16, 15/08~15/14
C08J 5/04~5/10, 5/24
C09J 1/00~5/10, 9/00~201/10