

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-154385

(P2007-154385A)

(43) 公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO2G 3/48 (2006.01)	DO2G 3/48	4LO33
DO2G 3/04 (2006.01)	DO2G 3/04	4LO36
DO2G 3/36 (2006.01)	DO2G 3/36	
DO2G 3/40 (2006.01)	DO2G 3/40	
DO6M 15/55 (2006.01)	DO6M 15/55	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-354736 (P2005-354736)	(71) 出願人	000003090
(22) 出願日	平成17年12月8日 (2005.12.8)		東邦テナックス株式会社
			東京都文京区本郷二丁目38番16号
		(74) 代理人	100099678
			弁理士 三原 秀子
		(72) 発明者	山内 裕輔
			大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内
		(72) 発明者	古川 雅嗣
			大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内
		Fターム(参考)	4L033 AA08 AA09 AB03 AB05 AC11
			BA69 CA34 CA49 CA50 CA68
			CA70
			4L036 MA04 MA06 MA33 MA39 PA21
			PA46 RA24 UA08 UA25

(54) 【発明の名称】 ゴム補強用複合コード及び繊維強化ゴム材料

(57) 【要約】

【課題】 ゴムとの接着性が良好であり、耐疲労性にも優れたゴム補強用複合コード及び繊維強化ゴム材料を提供する。

【解決手段】 芯部に炭素繊維が、鞘部にポリアミド繊維がそれぞれ配された複合系からなるゴム補強用複合コードとする。また、上記ゴム補強用複合コードによってゴムを主成分とする基材が補強されてなる繊維強化ゴム材料とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

芯部に炭素繊維が、鞘部にポリアミド繊維がそれぞれ配された複合糸からなることを特徴とするゴム補強用複合コード。

【請求項 2】

炭素繊維とポリアミド繊維の重量比率が 50 / 50 ~ 95 / 5 である請求項 1 に記載のゴム補強用複合コード。

【請求項 3】

炭素繊維の表面に、エポキシ化合物及びイソシアネート化合物又はそれらの反応物、及び、ウレタン樹脂が付着している請求項 1 又は 2 に記載のゴム補強用複合コード。

10

【請求項 4】

エポキシ化合物及びイソシアネート化合物又はそれらの反応物、及び、ウレタン樹脂の総重量に対してウレタン樹脂の割合が 40 ~ 90 重量% である請求項 3 に記載のゴム補強用複合コード。

【請求項 5】

レゾルシン・ホルマリン・ラテックスを主成分とする接着剤が付着している請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム補強用複合コード。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかのゴム補強用複合コードによってゴムを主成分とする基材が補強されてなる繊維強化ゴム材料。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ゴムに対する接着性が良好であり、耐疲労性にも優れたゴム補強用複合コード、及び繊維強化ゴム材料に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来、繊維束からなるゴム補強用コードとゴムとからなる繊維強化ゴム材料は、タイヤ、ベルト、ホース等の産業資材に広く使用されている。上記ゴム補強用コードに要求される特性としては、引張強度、引張弾性率、耐熱性、耐疲労性、及びゴムとの接着性等が良好であることが挙げられる。中でも、外力により繰返し生じるゴムの変形に伴って起こるゴム補強用繊維の耐疲労性、ゴムとの界面における接着性が重要になってくる。

30

【0003】

炭素繊維束を用いたゴム補強用コードは、引張強度、引張弾性率、耐熱性には優れているものの、耐疲労性が悪いため屈曲変形等の応力変形によって破断しやすく、ゴムに対する接着性が悪いため繊維とゴム界面で剥離が生じやすいといった問題がある。かかる問題を解決する試みとして、炭素繊維束にゴム及びエポキシ樹脂を含む樹脂組成物を付与した繊維コード（特許文献 1）や、炭素繊維束の撚係数を特定の範囲とした繊維コード（特許文献 2）が提案されている。

しかしながら、上記の繊維コードにおいても耐疲労性、接着性の点で未だ不十分とはいえず、さらなる改善が望まれている。

40

【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 332177 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 117923 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、ゴムとの接着性が良好であり、耐疲労性にも優れたゴム補強用複合コード及び繊維強化ゴム材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、かかる問題を解決するため検討した結果、芯部に炭素繊維が、鞘部にポリアミド繊維がそれぞれ配された複合系からなることを特徴とするゴム補強用複合コード、及び、該ゴム補強用複合コードによってゴムを主成分とする基材が補強されてなる繊維強化ゴム材料によって上記目的を達成でできることがわかった。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 7 】

本発明によれば、ゴムとの接着性が良好であり、かつ耐疲労性にも優れたゴム補強用複合コードを提供することができる。このため、ゴム補強用複合コードによって補強されたタイヤ、ベルト、ホース等の繊維強化ゴム材料として好適に用いることができる。

10

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 8 】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム補強用複合コードは、芯部に炭素繊維、鞘部にポリアミド繊維が配されていることが肝要であり、これによりゴムとの接着性に優れ、かつ耐疲労性も良好であるという前記した課題を解決できることを見出した。

【 0 0 0 9 】

本発明で用いる炭素繊維には特に制限が無く、公知の市販品が利用できる。かかる炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル（P A N）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維等を挙げることができる。これらの炭素繊維のうち、取扱性能、製造工程通過性能に適したP A N系炭素繊維が特に好ましい。ここで、P A N系炭素繊維は、アクリロニトリル構造単位を主成分とし、イタコン酸、アクリル酸、アクリルエステル等のビニル単量体単位を10モル%以内を含有する共重合体を炭素繊維化したものが一般的である。

20

【 0 0 1 0 】

炭素繊維の織度は100～20000dtexが好ましく、1000～16000dtexがより好ましい。本発明のゴム補強用複合コードを構成する炭素繊維の数は500～50000本が好ましく、2000～24000本がより好ましい。

【 0 0 1 1 】

上記炭素繊維には、エポキシ化合物及びイソシアネート化合物又はそれらの反応物、及び、ウレタン樹脂が付着していることが、該炭素繊維を芯部にポリアミド繊維を鞘部に配した複合系とした場合、両者の繊維間の摩擦は低減されて、ゴム補強用複合コードの耐疲労性がさらに優れたものとなり好ましい。また、本発明のゴム補強用複合コードには、芯部の炭素繊維が少量該コード表面に露出しているものも含まれるが、その場合でも上記の化合物や樹脂等が付着していることによって炭素繊維のゴム接着性が向上し、ゴム補強用複合コードとしてのゴム接着性が良好となる傾向にある。

30

【 0 0 1 2 】

本発明において、上記ポリウレタン樹脂としては、耐疲労性を向上させる上で、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとの反応によって得られるポリエーテル系ポリウレタンや、ポリイソシアネートとポリエステルポリオールとの反応によって得られるポリエステル系ポリウレタン等が好ましく、特に後者が好ましい。上記のポリイソシアネートの具体例としては、トリ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、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が好ましく挙げられる。また、上記のポリエーテルポリオールの具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が、ポリエステルポリオールの具体例としては、多価アルコールとアジピン酸の縮合反応により得られるアジペート系ポリエステルポリオール、多価アルコールを開始剤とし、 ϵ -カプロラクタムの開環重合により得られるラクトン系ポリエステルポリオール等が挙げられる。

40

【 0 0 1 3 】

本発明において、樹脂組成物中のポリウレタン樹脂の含有量は、樹脂組成物100重量%に対して、40～90重量%であるのが良く、好ましくは50～80重量%である。4

50

0重量%未満であると、ゴム補強用複合コードとした際、耐疲労性が不足することがあり、90重量%を超えても芯部のポリアミド繊維との摩擦が大きくなる傾向にある。

【0014】

上記ポリウレタン樹脂は炭素繊維に対する含浸性の観点から、水等の溶媒に分散させた微粒子の形態であるのが好ましい。この場合、ポリウレタンの平均粒子は1 μm以下であるのが良く、好ましくは0.5 μm以下、より好ましくは0.1 μm以下であるのが良い。平均粒子系が1 μmを超えると、コードの樹脂組成物が損なわれることがある。なお、かかる平均粒子径は、0.4 μm、好ましくは0.2 μmあれば、本発明の効果を奏するに当たり十分であることが多い。

【0015】

本発明においては、前述したように炭素繊維に、上記ポリウレタン樹脂だけでなく、さらにエポキシ化合物及びイソシアネート化合物又はそれらの反応物が付与されていることが好ましい。

【0016】

エポキシ化合物の具体例としては、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。中でも、グリセロールポリグリシジルエーテル及びソルビトールポリグリシジルエーテルは、接着性向上に特に有効である。

【0017】

イソシアネート化合物の具体例としてはメタフェニレンジイソシアネート、ジフェニレンジイソシアネート、該イソシアネートとフェノール、クレゾール、εカプロラクタム、アセトオキシムとの反応物等を例示できる。

【0018】

エポキシ化合物とイソシアネート化合物との割合は、エポキシ基とイソシアネート基（ブロックイソシアネート基含む）とのモル割合がエポキシ基/イソシアネート基 = 0.1/1 ~ 2/1の範囲にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合疲労性の悪化や接着性の低下をもたらす場合がある。エポキシ化合物とイソシアネート化合物は反応体を形成していても何ら問題は無い。

【0019】

本発明において、エポキシ化合物及びイソシアネート化合物又はそれらの反応物、及び、ウレタン樹脂の全部のトータル重量が、炭素繊維束100重量%に対して、5~40重量%であることが好ましく、より好ましくは8~35重量%、さらに好ましくは10~30重量%である。5重量%未満であると、炭素繊維束内やアラミド繊維間における単繊維同士の擦過により、ゴム補強用複合コードの耐久性が不足することがあり、40重量%を越えると、ゴム補強用複合コードの耐熱性や耐水性が不足することがある。

【0020】

炭素繊維は無撚、撚糸いずれの形態であっても良い。なお、撚りをつける場合は、炭素繊維束を1本又は複数集合させて本撚を加えることが好ましい。撚数は特に限定されないが片撚コードの場合には下記式で計算される撚係数Kが200~2000であることが好ましく、300~600であることがより好ましい。双撚コードの場合には下撚、上撚それぞれの撚数を上記のように定めることが好ましい。なお、下記式でKは撚係数、Tは撚数（回/10cm）、Dは炭素繊維の繊維度（d tex）をそれぞれ示す。

$$K = T \times D^{1/2}$$

【0021】

一方、ゴム補強用複合コードの芯部に配されるにポリアミド繊維は、繊維度20~1600 d texの範囲が好ましく、フィラメント数は10~500の範囲が好ましい。

上記のポリアミド繊維としては、ナイロン6繊維、ナイロン66繊維が好ましい。ポリアミド繊維はフィラメント系又は紡績系のいずれの形態であってもよい。フィラメント系

10

20

30

40

50

である場合、捲縮が施された加工系や燃系であってもよいが、特にゴムとの接着性から前者の加工系が好ましい。

ポリアミド繊維に捲縮を付与する方法としては、短繊維では押込み法や長繊維では仮燃り法等の方法を用いることができる。

【0022】

前述したように本発明のゴム補強用複合コードは、以上に説明した前記炭素繊維を芯部に、ポリアミド繊維を鞘部に配した複合系である。この際、耐疲労性、接着性能の面から、炭素繊維束とポリアミド繊維との重量比率は50/50~95/5であることが好ましく、60/40~90/10がより好ましい。炭素繊維の割合が50未満では、ゴム補強用繊維としての強力が不十分である。また炭素繊維の割合が95以上では、耐疲労性、接

10

【0023】

本発明においては、接着性をさらに向上させる観点から、レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂とラテックスの混合物(以下、RFL系接着剤と略記)を、上記のゴム補強用複合コードに付与することが好ましい。

【0024】

上記RFL系接着剤は、例えば、水酸化ナトリウム等のアルカリ性化合物を含む水溶液に、レゾルシノールとホルマリンを加え、室温で数時間静置し、レゾルシノールとホルムアルデヒドを初期縮合させた後、ゴムラテックスを加える方法等により製造することができる。

20

【0025】

ゴムラテックスの具体例としては、アクリルゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、イソプレンゴムラテックス、ウレタンゴムラテックス、エチレン-プロピレンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、シリコーンゴムラテックス、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、天然ゴムラテックス、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエンゴムラテックス、ブタジエンゴムラテックス等が挙げられる。中でも、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエンゴムラテックスは、接着性改善に有効である。

【0026】

また、RFL系接着剤は、乾燥前は、水分を含む、いわゆる水系接着剤のため、ゴム補強用コードの耐久性が不足する原因となるボイドの発生を防ぐ観点から、ゴム補強用複合コードの表面に付着させた後、加熱により水分を乾燥除去しておくのが好ましい。

30

【0027】

ここで、乾燥状態におけるRFL系接着剤の付着量は、炭素繊維束100重量%に対して、1~10重量%であるのが良く、好ましくは2~9重量%、より好ましくは3~8重量%であるのが良い。付着量が1重量%未満であると、接着性の改善効果が不足することがあり、10重量%を越えると、ゴム補強用コードの柔軟性が不足することがある。

【0028】

以上に説明した本発明のゴム補強用複合コードは、例えば次に方法により製造することができる。すなわち、無燃の炭素繊維束にウレタン樹脂、エポキシ化合物及びイソシアネート化合物又はそれらの反応物、及び水からなる処理液槽に浸漬し、これに溶液を付着せしめ、加熱乾燥炉を通過させ水分を除去する。得られた炭素繊維束に必要な応じて、公知の燃系機を用いて前述した燃を付与する。さらに、公知のカバリング機等に、炭素繊維とポリアミド繊維をそれぞれ供給し、芯部に炭素繊維が、鞘部にアラミド繊維がそれぞれ配された複合系とすることによって、本発明のゴム補強用複合コードを製造することができる。カバリング機にそれぞれの繊維を供給する際の供給速度として1~20m/分で任意に調整することができる。

40

【0029】

さらに、複合系にRFL系処理剤を付与する場合は、上記複合系を、RFL系接着剤を含む処理液槽に浸漬させた後、加熱乾燥炉内を通過させ、水分を除去する方法が好ましく採用される。

50

【 0 0 3 0 】

本発明の繊維強化ゴム材料は、前記のようにして得られるゴム補強用炭素繊維コードによってゴムを主成分とする基材（以下、ゴム基材と称することがある。）が補強されてなるものである。ここで「主成分」とは、ゴム基材中、ゴム成分が60質量%以上、好ましくは70質量%以上含まれてなることをいう。ゴム成分の具体例としては、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、イソpreneゴム、ウレタンゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロpreneゴム、シリコーンゴム、水素化ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、多硫化ゴム、天然ゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

なお、ゴム基材には、主成分であるゴム成分の他に、ゴム材料の物性の向上のため、カーボンブラック、シリカ等の無機充填剤や、クマロン樹脂、フェノール樹脂等の有機充填剤、ナフテン系オイル等の軟化剤、その他老化防止剤、色素等の通常ゴム基材に配合されるものを含んでいても良い。これらの配合量自体は公知のものである。

【 0 0 3 2 】

本発明の繊維強化ゴム材料は、例えば、同一方向に引き揃えられたゴム補強用コードを、両面から未加硫ゴム基材で挟み込んだ後、プレス機を用いて加熱・加圧して加硫・成形することにより製造できる。

【 0 0 3 3 】

なお、ゴム材料は、ゴム補強用複合コードと接着性が高くなるように、上記RFL接着剤の製造に使用したゴムラテックスと同種のものが好ましい。

ゴム基材を補強するゴム補強用複合コードの形態としては、前述したゴム補強用複合コードに限定されるものではなく、該複合コードを使用してこれを高次加工した織編物等の種々の集合形態のものが含まれる。

【 実施例 】

【 0 0 3 4 】

実施例及び比較例におけるゴム補強用複合コードの諸物性値は、以下に記載の方法により作成及び測定した。

(1) 耐疲労性 (破断まで屈曲回数)

図1に示すように、ゴム補強用複合コード1の一端に1.0kgの荷重2を取り付け、直径10mmのローラー3に掛け渡し、他端4をコード長軸方向に振幅30mm、速度100回/分で振動させることによりコードを繰り返し屈曲させ、破断するまでの屈曲回数(回)を測定した。

(2) 接着性 (剥離接着力)

評価用ゴムとして、天然ゴム/スチレン・ブタジエンゴム=6/4のゴムを使用した。剥離接着試験として、加硫前のゴムシートの表層近くに5本のコードを埋め、温度150、時間30分、圧力9.8MPaの条件で加硫してゴムシート(繊維強化ゴム材料)とし、5本のうち3本のコードをゴムシートから200mm/分の速度で剥離するのに用いた剥離接着力(N)を測定した。

【 0 0 3 5 】

[実施例 1]

2000dtxの炭素繊維束“ベスファイト HTK-3K”(東邦テナックス製)に、水分散性ウレタン樹脂“スーパーフレックス E-2000”(第1工業製)130重量部、イソシアネート化合物“IL-6K”(EMS社製)56重量部、エポキシ化合物“デナコールEX614B”(長瀬ケムテックス製)7重量部、水807重量部からなる処理剤に浸漬せしめた後、190、90秒間熱処理し水分を除去した。固形分(ウレタン樹脂、イソシアネート化合物、エポキシ化合物)の付着量は11重量%であった。次いで、この炭素繊維束に10回/10cmの下撚りをかけた後、それを2本揃えて10回/10cmの上撚りをかけた。

【 0 0 3 6 】

さらに、カバリング機に、上記の撚糸を施した炭素繊維束と 960 dtex / 140 fil のポリアミド繊維“レオナ T-5”（旭化成せんい製）とを供給速度 15 m / 分で供給し、炭素繊維が芯部にポリアミド繊維が鞘部に配された複合糸（炭素繊維 / ポリアミド繊維 = 85 / 15（重量比））を得た。

【0037】

得られた複合糸に、RFL（レゾルシン・ホルマリン・ラテックス）接着剤を付着せしめて 150 にて 90 秒、230 にて 60 秒の熱処理を連続して実施し、ゴム補強用複合コードを得た。RFL 接着剤の付着量は上記複合糸重量に対して 4 % であった。得られたゴム補強用複合コードの剥離接着力は 165 N、破断までの屈曲回数は 23 . 1 万回であった。

10

【0038】

[実施例 2]

ポリアミド繊維を 2100 / 312 fil のポリアミド繊維“レオナ T-5”（旭化成せんい製）に変更した、炭素繊維 / ポリアミド繊維の重量比を = 66 / 34 とした以外は実施例 1 と同様にしてに変更したゴム補強用複合コードを得た。得られたゴム補強用複合コードの剥離接着力は 154 N、破断までの屈曲回数は 21 . 5 万回であった。

【0039】

[実施例 3]

実施例 1 において、RFL 接着剤を付与せず、複合糸をそのままゴム補強用複合コードとして用いた。このゴム補強用複合コードの剥離接着力は 143 N、破断までの屈曲回数は 20 . 9 万回であった。

20

【0040】

[実施例 4]

実施例 2 において、RFL 接着剤を付与せず、複合糸をそのままゴム補強用複合コードとして用いた。このゴム補強用複合コードの剥離接着力は 144 N、破断までの屈曲回数は 18 . 7 万回であった。

【0041】

[比較例 1]

実施例 1 で作成した撚糸を施した炭素繊維のみに、実施例 1 と同様にして REL 接着剤を付着せしめ、ゴム補強用複合コードを得た。得られたゴム補強用複合コードの剥離接着力は 110 N、破断までの屈曲回数は 11 . 0 万回であった。

30

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明によれば、ゴムとの接着性が良好であり、かつ耐疲労性にも優れたゴム補強用複合コードを提供することができる。このため、ゴム補強用複合コードによって補強されたタイヤ、ベルト、ホース等の繊維強化ゴム材料として好適に用いることができ、その産業上の利用価値が極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図 1】耐疲労性の評価方法を説明する概略図である。

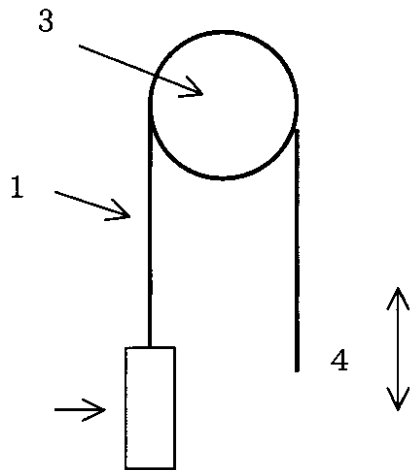
40

【符号の説明】

【0044】

- 1 コード
- 2 荷重
- 3 ローラー
- 4 コード端（他端）

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

D 0 6 M 13/395 (2006.01)

D 0 6 M 13/395

D 0 6 M 15/564 (2006.01)

D 0 6 M 15/564

D 0 6 M 15/41 (2006.01)

D 0 6 M 15/41

D 0 6 M 15/693 (2006.01)

D 0 6 M 15/693

D 0 6 M 15/00 (2006.01)

D 0 6 M 15/72

B 6 0 C 9/00 (2006.01)

B 6 0 C 9/00

N

D 0 6 M 101/34 (2006.01)

D 0 6 M 101:34

D 0 6 M 101/40 (2006.01)

D 0 6 M 101:40