

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3864820号
(P3864820)

(45) 発行日 平成19年1月10日(2007. 1. 10)

(24) 登録日 平成18年10月13日(2006. 10. 13)

(51) Int. Cl.	F I
DO2G 3/48 (2006.01)	DO2G 3/48
DO2G 3/36 (2006.01)	DO2G 3/36

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-81257 (P2002-81257)	(73) 特許権者	000004008
(22) 出願日	平成14年3月22日 (2002. 3. 22)		日本板硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2003-278047 (P2003-278047A)		東京都港区海岸二丁目1番7号
(43) 公開日	平成15年10月2日 (2003. 10. 2)	(73) 特許権者	000003160
審査請求日	平成16年12月21日 (2004. 12. 21)		東洋紡績株式会社
			大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
		(74) 代理人	100086911
			弁理士 重野 剛
		(72) 発明者	秋山 光晴
			大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
			日本板硝子株式会社内
		(72) 発明者	前田 健
			大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
			日本板硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム補強用ハイブリッドコード及びゴム製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

弾性率の異なる2種以上の繊維ストランドを、弾性率の高い繊維ストランドをコードの中心側に配置し、該中心側の繊維ストランドよりも弾性率の低い繊維ストランドをコードの周辺側に配置して撚ったコードであって、上記弾性率の高い繊維がポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維であり、上記弾性率の低い繊維がガラス繊維であるゴム補強用ハイブリッドコード。

【請求項2】

請求項1において、上記弾性率の高い繊維ストランドの断面積の合計が、コードの総断面積（オーバーコーティングをしていない状態）の10～40%であるゴム補強用ハイブリッドコード。

【請求項3】

請求項1又は2において、弾性率の高い繊維ストランドの撚り数が0～2.0回/25mmで、弾性率の低い繊維ストランドの撚り数が1.5～3.5回/25mmであるゴム補強用ハイブリッドコード。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれか1項に記載のゴム補強用ハイブリッドコードを用いたゴム製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

【発明の属する技術分野】

本発明はゴムベルト、タイヤ等のゴム製品の補強用コードとして好適な耐屈曲性及び寸法安定性に優れたハイブリッドコードと、このゴム補強用ハイブリッドコードで補強されたゴム製品に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

ゴムベルト、ゴムタイヤ等のゴム製品の強度、耐久性を向上させるために、補強材をゴム内に埋め込むことが広く一般に行われている。

【0003】

この補強材の具体例としては、ガラス繊維、ビニロン繊維に代表されるポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、ナイロン、ポリパラフェニレンテレフタルアミド（以下、「アラミド」と称す。）などのポリアミド繊維等の補強用繊維が提供されており、これらの中でもガラス繊維、アラミド繊維が広く用いられている。

10

【0004】

ゴムベルト等のゴム製品は繰り返し屈曲応力を受けるため、屈曲疲労を生じて性能が低下し、補強用繊維とゴムマトリックスとの間に剥離が生じたり、補強用繊維が摩耗したりすることにより、強度低下が生じ易い。また、自動車の内燃機関のカムシャフト駆動に使われる歯付きベルトでは、適切なタイミングを維持するために高度な寸法安定性が要求されているが、更に近年はカムシャフト駆動だけでなくインジェクションポンプ等の補助駆動が必要であるため、高負荷に耐える高強度、高弾性力が要求されている。

20

【0005】

このような状況下において、ベルト補強用に用いられる繊維としては、前述の如く、主に高強度ガラス繊維やアラミド繊維が使用されてきたが、最近では、新しい材料として炭素繊維やポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール（以下、「PBO」と略記する。）繊維なども提案されている。例えば、特開平8-174708号公報では歯付ベルトの抗張体として炭素繊維が、また、特開平11-336847号公報では、PBO繊維が提案されている。

【0006】

なお、これらの補強用繊維よりなる従来のゴム補強用コードは、いずれも1種類の補強用繊維のストランドを撚ったものである。

30

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

ゴム補強用コードには、前述のように高い強度及び曲げに対する柔軟性、寸法安定性などが要求されるが、従来のように、1種類の繊維を用いたゴム補強用コードでは、強度と柔軟性とのバランスがとり難く、例えば、PBO繊維を用いた場合、コードの強度は高いが、圧縮疲労に劣るため、柔軟性に劣るという問題があった。また、PBO繊維ではマトリックスであるゴムとコードとの接着性においても十分ではなく、より一層の接着性の向上が望まれている。一方、ガラス繊維を用いたものは寸法安定性には優れるものの、長時間屈曲を与えた場合の強度保持率は十分に高いとは言えない。

【0008】

40

本発明は、十分な強度と、優れた耐屈曲疲労性を有し、ゴムとの接着性及び寸法安定性も良好なゴム補強用ハイブリッドコードと、このゴム補強用コードで補強されたゴム製品を提供する。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明のゴム補強用ハイブリッドコードは、弾性率の異なる2種以上の繊維ストランドを、弾性率の高い繊維ストランドをコードの中心側に配置し、該中心側の繊維ストランドよりも弾性率の低い繊維ストランドをコードの周辺側に配置して撚ったコードであって、上記弾性率の高い繊維がポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維であり、上記弾性率の低い繊維がガラス繊維であることを特徴とする。

50

【0010】

コードの中心側に配置された高い弾性率を持つ繊維ストランドは、その特性により、コードに対して高強度と優れた寸法安定性を付与する。一方、コードの周辺側に配置された低い弾性率を持つ繊維ストランドは、コード及びコードが補強するマトリックスゴムが屈曲された場合において、引っ張り、圧縮応力の緩和に機能する。また、この繊維ストランドとしてゴムとの接着性に優れた繊維ストランドを選択することも容易である。

【0011】

このように弾性率の異なる繊維ストランドの組み合わせにより、強度、寸法安定性、耐屈曲疲労性、ゴムとの接着性が良好なハイブリッドコードの実現が可能となる。

【0013】

本発明のゴム補強用ハイブリッドコードは、このような本発明のハイブリッドコード自体であってもよいし、その表面を後述するようにゴムでオーバーコーティングしたものでもよい。

【0014】

また、本発明のゴム製品は、本発明のゴム補強用ハイブリッドコードを含有するものであり、高強度で耐屈曲性、耐久性、寸法安定性に優れる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。図1は実施の形態に係るゴム補強用ハイブリッドコードの断面図、図2はこのハイブリッドコードの製造方法を示す模式的な斜視図である。

【0016】

本発明で使用される2種以上の繊維ストランドとしては、互いに異なる弾性率を持つこと以外は特に限定されるものではないが、特に好適に使用される繊維として、PBO繊維、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等が挙げられる。

【0017】

本発明のゴム補強用ハイブリッドコードでは、弾性率の異なる2種類以上の繊維ストランドを、弾性率の高い繊維ストランド（以下、「高弾性率繊維ストランド」と称す場合がある。）をコードの中心側に配置し、弾性率の低い繊維ストランド（以下、「低弾性率繊維ストランド」と称す場合がある。）をその周りを囲むようにコードの周辺側に配置する。

【0018】

コードの中心側に配置される高弾性率繊維ストランドとしては、弾性率が 500 g/d （デニール）（ $1\text{ g/d} = 0.8825985\text{ dN/tex}$ （SI単位））以上、特に 1000 g/d 以上、とりわけ $1000 \sim 1800\text{ g/d}$ のものが好ましく、このような高弾性率繊維ストランドとしては、PBO繊維、炭素繊維、アラミド繊維等が好適に使用される。

【0019】

コードの中心側に配置された高弾性率繊維ストランドは、その特性により、コードに対して高強度と優れた寸法安定性を供与する。ただし、コード内における高弾性率繊維ストランドが占める割合が高くなると、静的強度は向上するが、屈曲性が悪くなるので、高弾性率繊維ストランドの使用割合は、高弾性率繊維ストランドの断面積の合計が、コードの総断面積（オーバーコーティングをしていない状態。以下同じ。）の40%以下となるようにするのが好ましい。高弾性率繊維ストランドの使用割合が少な過ぎると、高弾性率繊維ストランドを用いたことによる強度、寸法安定性の向上効果を十分に得ることができないことから、高弾性率繊維ストランドの使用割合は、高弾性率繊維ストランドの断面積の合計がコードの総断面積の10%以上となるようにするのが好ましい。なお、以下において、ハイブリッドコードの総断面積に対する高弾性率繊維ストランドの断面積の合計の割合の百分率を「占有断面積割合」と称す。

【0020】

中心側に配置される高弾性率繊維ストランドには、接着性及び耐ほつれ性向上のための接

10

20

30

40

50

着剤の塗布や、撚りが施されていても良い。接着剤としては特に限定されないが、レゾルシン及びホルマリンの初期縮合物とゴムラテックスとの混合物を主成分とする処理液（以下、「RFL」と称す。）や、エポキシ、イソシアネート化合物等を使用することができる。また、高弾性率繊維ストランドの撚り数は0～2.0回/25mm程度が好適である。

【0021】

一方、コードの周辺側に配置される低弾性率繊維ストランドは、中心側の高弾性率繊維ストランドに比べて低い弾性率を持つ繊維ストランドである。即ち、コードの外周側にはコード及びコードが補強するマトリックスゴムが屈曲された場合、引っ張り、圧縮応力を緩和する構造が必要となる。本発明によれば、このような機能をコード外周側に低弾性率繊維ストランドを配置することにより得ることができる。

10

【0022】

低弾性率繊維ストランドとしては、弾性率が500g/d以下、特に470g/d以下、とりわけ150～470g/dのものが好ましく、例えばガラス繊維やアラミド繊維等が挙げられる。

【0023】

なお、高弾性率繊維ストランドと低弾性率繊維ストランドの弾性率の差は、200g/d以上、特に500～1500g/dであることが好ましい。

【0024】

コード外周側の低弾性率繊維ストランドにあっては、マトリックスゴムに対する接着性も重要であり、従って、低弾性率繊維ストランドには通常RFLなどの接着処理や撚りが施される。低弾性率繊維ストランドの撚り数は1.5～3.5回/25mm程度が好適である。

20

【0025】

なお、RFL処理は、前述のRFLにフィラメントを浸漬した後に熱処理（加熱処理）を施す処理である。このRFL処理に用いられるゴムラテックスとしては、アクリルゴム系ラテックス、ウレタン系ラテックス、スチレン・ブタジエンゴム系ラテックス、ニトリルゴム系ラテックス、クロロスルホン化ポリエチレン系ラテックス、更にそれらの変性ラテックス、またその混合系などが例示されるが、特に制限はない。

【0026】

繊維ストランドは、必要に応じてこのようなRFL処理等の処理を施した繊維のフィラメントを束ねてストランドを形成し、必要に応じて所定本のストランドを下撚りして得られる。

30

【0027】

本発明において、最も好ましい態様は、図1に示す如く、中心側に高弾性率繊維ストランドとしてのPBO繊維ストランド2を複数本配置し、その周りに低弾性率繊維ストランドとしてのガラス繊維ストランド3を配置したゴム補強用ハイブリッドコード1である。

【0028】

ガラス繊維ストランド3に使用されるガラス繊維としてはEガラス繊維フィラメント、高強度ガラス繊維フィラメントが挙げられる。

40

【0029】

このようなハイブリッドコード1を製造するには、図2の通り、中心部ガイド孔4と外周部ガイド孔5とを有したガイド6を用いる。外周部ガイド孔5は、中心部ガイド孔4の中心から略等半径位上に配置されている。

【0030】

各孔4、5の内周縁部は高撓動性のセラミックにて構成されている。無撚りの或いは下撚りされた複数本のPBO繊維ストランド2が中心部ガイド孔4に通され、好ましくは下撚りされたガラス繊維ストランド3が複数の外周部ガイド孔5に通される。これらのストランド2、3が上撚りされてハイブリッドコード1とされる。この上撚りの撚り数は1.0～10回/25mm程度が好ましい。

50

【0031】

ただし、本発明のハイブリッドコードを製造するための繊維ストランドの合糸及び撚糸装置は特に限定されるものではなく、リング撚糸機やフライヤー撚糸機、撚り線機等、その他各種のものをを用いることができる。

【0032】

なお、前述の処理剤ではマトリックスゴムとの接着強度が不十分な場合、必要により、ハイブリッドコードの表面に更に別の接着剤を塗布したり、ゴム被膜を形成してゴムとの親和性を高めるオーバーコート処理を施したりしても良い。オーバーコート処理用のゴムとしては、水素添加ニトリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）ゴム、クロロプレンゴム、天然ゴム、ウレタンゴム等を架橋剤と共に使用することができ、多くの場合、マトリックスゴムの種類に応じて各種の周知のものから選択使用される。

10

【0033】

なお、本発明のゴム補強用ハイブリッドコードは、弾性率の異なる2種以上の繊維ストランドを用いるものであり、弾性率の異なる繊維ストランドを3種或いは4種以上用いても良い。弾性率の異なる3種以上の繊維ストランドを用いる場合、コードの最も中心側に最も弾性率の高い繊維ストランドを配置し、外周側へ向って弾性率の小さい繊維ストランドを配置するようにするのが好ましい。

【0034】

本発明のゴム補強用ハイブリッドコードは、ゴム補強用コードとして移動ベルト等のゴムベルトやゴムクローラ等の補強に用いるのに好適であるが、他のゴム部材の補強にも適用

20

【0035】

本発明のゴム製品においては、本発明のゴム補強用ハイブリッドコードをゴム製品の重量の10～70重量%程度含有することが好ましい。

【0036】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0037】

実施例1

PBO繊維（160tex）（無撚品、東洋紡績（株）製）と、RFLを含浸させて熱処理し、2.0回／25mmに下撚りしたEガラス繊維（日本板硝子（株）製）を図3（a）のような配列になるように2.0回／25mm上撚りしてハイブリッドコードを作成した。このコードのPBO繊維の占有断面積割合及びコードの番手は表3に示す通りである。このコードに表1に示す組成の第2処理剤を塗布して乾燥させ、その引張強度と破断時の伸びを測定した。

30

【0038】

【表1】

第2処理剤組成 (重量部)

メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)	4.5
CSM(東洋曹達社製、商品名TS-340、塩素含有量43重量%、硫黄含有量1.1重量%)	5.25
p-ジニトロベンゼン	2.25
カーボンブラック	3.0
キシレンとトリクロルエチレンの混合溶媒 (キシレンとトリクロルエチレンの混合比=1.5対1.0)	85.0

10

【0039】

その後コードを40mmに切断して表2に示す配合のマトリックスゴムシート(25mm×40mm×1mm)の上に平行に引き揃え、次いで表裏両面からゴムシートを150℃で、20分間プレス加硫した。

【0040】

20

【表2】

マトリックスゴムシート組成 (重量部)

ゼットポール2020(日本ゼオン社製)	100
亜鉛華1号	5
ステアリン酸	1
HAFカーボン	60
トリオクチルトリメチテイト	10
4,4-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	1.5
2-メルカプトベンズイミダゾール亜鉛塩	1.5
硫黄	0.5
テトラメチルチウラムスルフイド	1.5
シクロヘキシル-ベンゾチアゾルスルフェンアミド	1

30

【0041】

得られたプレス加硫シートにおいて、繊維コードとゴムシートの端部をクリップで別個に把持し、上下方向に引っ張ってコードをシートから引き剥がし、剥離面の接着状態を調べた。

【0042】

また、幅10mm、長さ300mm、厚さ1mmの同じマトリックスゴムシートに対してコードを一本挟んで同様にプレス加硫し、平板状の試験片を作成した。

40

50

【0043】

図4に示すように、この試験片10を直径25mmφの1個の平プーリ11と、モータ12と、4個のガイドプーリ13とからなる屈曲試験機の該プーリ11, 13に架けた。そして、モータ12によって試験片10を往復動させ、平プーリ11に沿う箇所において繰り返し屈曲させた。初期張力9.8Nで室温中1000回屈曲し、屈曲疲労特性評価のために屈曲後の残存引張強度を測定し、試験前の引張強度に対する比率を引張強度保持率として求めた。

【0044】

このコードの引張強度、破断伸び、マトリックスゴムとの接着状態、上記屈曲試験後の引張強度保持率の評価結果を表3に示す。

10

【0045】

実施例2

ストランドの配列を、図3(b)のように変更したこと以外は、実施例1と同様の評価を実施した。評価結果を表3に示す。

【0046】

比較例1

実施例1において、PBO繊維の代わりに、RFL処理された同じEガラス繊維を使用し、すべてのストランドをRFL処理されたガラス繊維ストランドとしたこと以外は、実施例1と同様の評価を実施した。評価結果を表3に示す。

【0047】

20

比較例2

実施例2において、PBO繊維の代わりに、RFL処理された同じEガラス繊維を使用し、すべてのストランドをRFL処理されたガラス繊維ストランドとしたこと以外は、実施例2と同様の評価を実施した。評価結果を表3に示す。

【0048】

比較例3

ストランドの配列を、図3(c)のように変更し、すべてのストランドをRFL処理されたPBO繊維ストランドとしたこと以外は、実施例1と同様の評価を実施した。評価結果を表3に示す。

【0049】

30

【表3】

例	ハイブリッドコード						評価結果			
		合糸 本数 (本)	ガラス 繊維 本数 (本)	PBO 繊維 本数 (本)	占有 断面積 割合 (%)	番手 (g/1000m)	強度 (N/cord)	破断 伸び (%)	ゴムとの 接着 状態	引張 強度 保持率 (%)
実施 例	1	11	9	2	37	1538	1400	3.0	ゴム 破壊	80
	2	19	18	1	13	2433	1650	3.2	ゴム 破壊	85
比 較 例	1	11	11	0	0	1420	885	3.2	ゴム 破壊	70
	2	19	19	0	0	2553	1400	4.2	ゴム 破壊	70
	3	4	0	4	100	1800	1700	3.0	繊維 剥離	50

40

【0050】

50

表3から明らかな通り、ガラス繊維ストランドのみの比較例1, 2ではゴムとの接着性は良好であるが、強度が不足し、また引張強度保持率も十分ではなく、PBO繊維ストランドのみの比較例3では、強度は高いがゴムとの接着性が悪く、引張強度保持率も低い。これに対して、コードの中心側にPBO繊維ストランドを用い、外周側にガラス繊維ストランドを用いた実施例1, 2のハイブリッドコードでは、強度、破断伸び、ゴムとの接着性、引張強度保持率のすべてにおいて優れた特性を有する。

【0051】

【発明の効果】

以上の通り、本発明によると、ゴム補強用コードとして好適な十分な強度を有し、優れた耐屈曲疲労性、ゴムとの接着性及び寸法安定性を有するゴム補強用ハイブリッドコードと、このゴム補強用ハイブリッドコードによって補強されたゴム製品が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態に係るゴム補強用ハイブリッドコードの断面図である。

【図2】ゴム補強用ハイブリッドコードの製造方法を示す模式的な斜視図である。

【図3】(a)図は実施例1で製造したゴム補強用ハイブリッドコードのストランド配列を示す断面図であり、(b)図は実施例2で製造したゴム補強用ハイブリッドコードのストランド配列を示す断面図であり、(c)図は比較例3で製造したゴム補強用コードのストランド配列を示す断面図である。

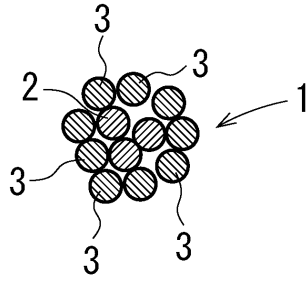
【図4】実施例及び比較例における屈曲特性の試験法の説明図である。

【符号の説明】

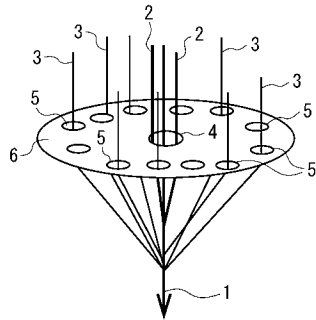
20

- 1 ハイブリッドコード
- 2 PBO繊維ストランド
- 3 ガラス繊維ストランド
- 4 中心部ガイド孔
- 5 外周部ガイド孔
- 6 ガイド
- 11 プーリ
- 12 モータ

【図 1】

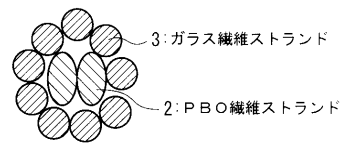


【図 2】

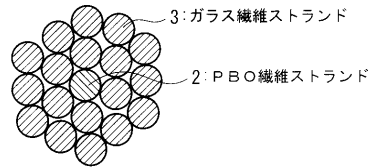


【図 3】

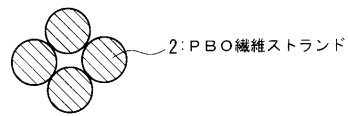
(a) 実施例 1



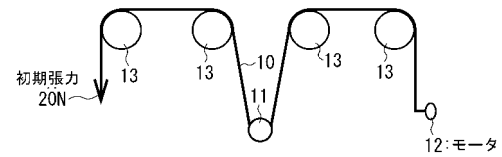
(b) 実施例 2



(c) 比較例 3



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 奥山 幸成

大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開平06-297905 (JP, A)
特開平01-070202 (JP, A)
特開2001-336038 (JP, A)
特開平11-217739 (JP, A)
特開平03-174045 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D02G1/00-3/48

D02J1/00-13/00

WPIL(QWEB)

EPPATENT(QWEB)