



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101326322 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 04

(21) 申请号 200680046225. 4

(22) 申请日 2006. 12. 12

(30) 优先权数据

358718/2005 2005. 12. 13 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/324754 2006. 12. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/069602 JA 2007. 06. 21

(73) 专利权人 OCV 知识产权资产有限公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 服部公司 安藤公博

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 冯雅

(51) Int. Cl.

D06M 15/693 (2006. 01)

D06M 15/41 (2006. 01)

D02G 3/28 (2006. 01)

D02G 3/40 (2006. 01)

D02G 3/48 (2006. 01)

D06M 101/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 11158744 A, 1999. 06. 15, 全文.

审查员 孙蓓

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

橡胶制品增强用玻璃纤维及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供玻璃纤维原丝的 RFL 处理剂含浸性良好、该 RFL 处理剂引起的被覆层的鼓起少、外观及物理性能良好且品质不易出现不均的橡胶制品增强用玻璃纤维及其制造方法。使由 200 ~ 2000 根玻璃单丝集束而成的玻璃纤维原丝以一根根的方式而非将该玻璃纤维原丝并丝的方式含浸含有橡胶胶乳以及间苯二酚与甲醛的水溶性缩合物作为主要成分的 RFL 处理剂,然后使含浸于该玻璃纤维原丝的该 RFL 处理剂固化形成被覆层,得到被覆玻璃纤维。接着,将该被覆玻璃纤维下捻制得下捻线,再将 2 根以上该下捻线一起上捻,得到橡胶制品增强用玻璃纤维。

1. 橡胶制品增强用玻璃纤维,它是将具有含浸含有橡胶胶乳以及间苯二酚与甲醛的水溶性缩合物作为主要成分的 RFL 处理剂并使其固化而形成的被覆层的被覆玻璃纤维下捻,将 2 根以上得到的下捻线进一步上捻而得到的橡胶制品增强用玻璃纤维,其特征在于,

所述被覆玻璃纤维是使 1 根由 200 ~ 2000 根玻璃单丝集束而成的玻璃纤维原丝含浸所述 RFL 处理剂并使其固化形成了所述被覆层的被覆玻璃纤维;

支数与截面积满足下式 (1) 的关系,

$$1450 \leq \text{支数} / \text{截面积} \leq 1900 (1);$$

所述支数的单位为 g/km,所述截面积的单位为 mm^2 。

2. 如权利要求 1 所述的橡胶制品增强用玻璃纤维,其特征在于,在所述上捻得到的玻璃纤维的表面还形成了由含有橡胶和溶剂的处理剂形成的被覆层。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的橡胶制品增强用玻璃纤维,其特征在于,所述玻璃纤维原丝是由 500 ~ 1500 根玻璃单丝集束而成的玻璃纤维原丝。

4. 如权利要求 1 所述的橡胶制品增强用玻璃纤维,其特征在于,支数与截面积满足下式 (2) 的关系,

$$1550 \leq \text{支数} / \text{截面积} \leq 1800 (2);$$

所述支数的单位为 g/km,所述截面积的单位为 mm^2 。

5. 橡胶制品增强用玻璃纤维的制造方法,具有 (A) 使玻璃纤维原丝含浸含有橡胶胶乳以及间苯二酚与甲醛的水溶性缩合物作为主要成分的 RFL 处理剂,然后使含浸于所述玻璃纤维原丝中的所述 RFL 处理剂固化形成被覆层,制得被覆玻璃纤维的含浸工序, (B) 将所述被覆玻璃纤维下捻成下捻线的下捻工序和 (C) 将 2 根以上所述下捻线一起上捻的上捻工序,其特征在于,

在所述 (A) 含浸工序中,作为所述玻璃纤维原丝,采用由 200 ~ 2000 根玻璃单丝集束而成的丝束,不将所述玻璃纤维原丝并丝而是以一根根的状态使所述玻璃纤维原丝含浸所述 RFL 处理剂;

支数与截面积满足下式 (1) 的关系,

$$1450 \leq \text{支数} / \text{截面积} \leq 1900 (1);$$

所述支数的单位为 g/km,所述截面积的单位为 mm^2 。

6. 如权利要求 5 所述的橡胶制品增强用玻璃纤维的制造方法,其特征在于,还具有外涂工序 (D):在由所述 (C) 上捻工序得到的上捻线的表面涂布含有橡胶和溶剂的处理剂,然后使涂布于所述上捻线的所述处理剂固化形成被覆层。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的橡胶制品增强用玻璃纤维的制造方法,其特征在于,作为所述玻璃纤维原丝,采用由 500 ~ 1500 根玻璃单丝集束形成的玻璃纤维原丝。

橡胶制品增强用玻璃纤维及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及作为以同步带为代表的橡胶带、橡胶轮胎等各种橡胶制品的增强材料使用的橡胶制品增强用玻璃纤维及其制造方法。

背景技术

[0002] 用于提高以同步带为代表的橡胶带、橡胶轮胎等各种橡胶制品的强度和耐久性的增强用玻璃纤维,为了提高该玻璃纤维与橡胶制品的橡胶基材的粘接性以及保护玻璃纤维自身以提高橡胶制品的耐久性,通常覆盖由橡胶类处理剂形成的被膜。作为该橡胶类处理剂,已知的有含有间苯二酚与甲醛的缩合物以及橡胶胶乳作为主要成分的水性处理剂(以下也称为“RFL 处理剂”)、将橡胶组合物溶于溶剂所形成的处理剂(以下也称为“橡胶糊”)。

[0003] 另外,上述橡胶制品增强用玻璃纤维通常用经过以下(A)~(C)工序的制造方法来制造。

[0004] (A) 添加集束剂将多根玻璃单丝集束并干燥形成玻璃纤维原丝,将多根玻璃纤维原丝并丝,含浸 RFL 处理剂,然后使含浸于该玻璃纤维原丝的该 RFL 处理剂固化形成被覆层,得到被覆玻璃纤维的工序;

[0005] (B) 将被覆玻璃纤维下捻制成下捻线的工序;

[0006] (C) 将 2 根以上的下捻线一起上捻的工序。

[0007] 为进一步提高增强用玻璃纤维与橡胶制品中的橡胶基材的粘接性,除上述(A)~(C)工序外通常还进行以下的(D)工序。

[0008] (D) 在上捻线的表面涂布橡胶糊,然后使涂布于该上捻线的该橡胶糊固化形成被覆层的工序。

[0009] 这里,上述(A)工序中使用的玻璃纤维原丝通常是由 200~2000 根平均直径为 3~10 μm 的玻璃单丝集束形成的丝束。而且,常规方法中将多根该玻璃纤维原丝并丝的同时含浸 RFL 处理剂。

[0010] 即,下述专利文献 1 中公开了如下内容:使用由 200~2000 根直径大于 8 μm 并在 10 μm 以下的高强度玻璃单丝集束而成的高强度玻璃纤维原丝,将 1~10 根该高强度玻璃纤维原丝并丝,并连续送入 RFL 处理剂中浸渍。

[0011] 而且,下述专利文献 2 中公开了如下内容:使用由 200~2000 根、最好是 300~600 根直径为 3~6 μm 的高强度玻璃单丝集束而成的高强度玻璃纤维原丝,将 1~10 根、最好是 1~6 根该高强度玻璃纤维原丝并丝,制成含有 200~5000 根、最好是 800~2000 根高强度玻璃单丝的特定支数的下线,在该下线的表面形成由 RFL 处理剂形成的被覆层。

[0012] 此外,下述专利文献 3 中公开了如下内容:使用由 500~800 根直径为 6~8 μm 的高强度玻璃单丝集束而成的高强度玻璃纤维原丝,使 1~8 根该高强度玻璃纤维原丝成束。

[0013] 另外,下述专利文献 4 中公开了具有如下特征的玻璃纤维的处理方法:将玻璃纤维的单丝并丝而成的原丝或多根原丝聚集而成的原丝组浸渍于处理液后,在使其通过至少

一个导丝嘴拧挤处理液的同时使其含浸,用至少一对辊来除去上述玻璃纤维表面的剩余处理液。

[0014] 专利文献 1:日本专利特开平 11-217739 号公报

[0015] 专利文献 2:日本专利特开平 11-158744 号公报

[0016] 专利文献 3:日本专利实开平 1-111848 号公报

[0017] 专利文献 4:日本专利特开平 9-25141 号公报

[0018] 发明的揭示

[0019] 橡胶制品增强用玻璃纤维的现有制造方法中的常规方法如上述各专利文献的实施例所述,在制造被覆玻璃纤维时,将 3 根或更多根由 200 ~ 400 根具有特定平均直径的玻璃单丝集束而成的玻璃纤维原丝并丝,含浸 RFL 处理剂,使该 RFL 处理剂固化。

[0020] 但是在这种常规方法中,将多根玻璃纤维原丝并丝的同时连续导入装满 RFL 处理剂的液槽中使玻璃纤维原丝含浸 RFL 处理剂时,在玻璃纤维原丝之间会卷入周围空气,该卷入的空气的存在致使玻璃纤维原丝不能充分含浸 RFL 处理剂,有时会对最终得到的橡胶制品增强用玻璃纤维的物理性能带来不良影响。

[0021] 而且,若 RFL 处理剂在玻璃纤维原丝中的含浸不充分,则未含浸的 RFL 处理剂残留于玻璃纤维原丝表面而多余形成存在 RFL 处理剂的部分,加热使 RFL 处理剂干燥固化形成被覆层时,有时多余的 RFL 处理剂鼓起形成疮痂状被膜。该鼓起的被膜在后续的捻线工序中因被覆玻璃纤维与导向件以及钢丝圈摩擦而剥落,污染作业环境,有损所得橡胶制品增强用玻璃纤维的外观。

[0022] 玻璃纤维原丝通常制成卷取成鼓状的被称为丝饼的卷绕体,从该丝饼抽出玻璃纤维原丝来使用。玻璃纤维原丝上附着的集束剂随着对丝饼加热干燥时水分的蒸发而向丝饼的内侧(卷芯侧)部分以及外侧部分移动,在该部分的玻璃纤维原丝上出现集束剂大量偏聚的现象(一般被称为迁移)。该部分的集束剂大量附着的玻璃纤维原丝由于 RFL 处理剂的含浸性较差,因此在含浸性不充分时出现的上述问题有显著化的倾向。因此,必须除去并废弃一定量的丝饼最内侧部分以及最外侧部分的集束剂大量附着的玻璃纤维原丝,这使合格率下降。

[0023] 此外,在上述(A)工序中将多根玻璃纤维原丝并丝的同时含浸 RFL 处理剂的情况下,为了一边向各玻璃纤维原丝施加均匀的张力一边并丝,使用圆盘式张力器等张力补偿器向各玻璃纤维原丝施加张力。此时,若圆盘式张力器上的负荷过大,则会对玻璃纤维原丝造成损伤,因此必须尽量减少其负荷。其结果是,难以在向各玻璃纤维原丝一直提供均匀张力的同时进行并丝,张力的供给方式出现不均。这种张力的不均有时会对最终得到的橡胶增强用玻璃纤维的物理性能、特别是拉伸强度带来不利影响。

[0024] 因此,本发明的目的在于提供玻璃纤维原丝均匀并充分地含浸 RFL 处理剂、防止多余的 RFL 处理剂在玻璃纤维原丝表面残留而剥落、外观及物理性能良好且品质不易出现不均的橡胶制品增强用玻璃纤维及其制造方法。

[0025] 为实现上述目的,本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维是将具有通过含浸含有橡胶胶乳以及间苯二酚与甲醛的水溶性缩合物作为主要成分的 RFL 处理剂并使其固化而形成的被覆层的被覆玻璃纤维下捻,将 2 根以上得到的下捻线进一步上捻制得的橡胶制品增强用玻璃纤维,其特征在于,上述被覆玻璃纤维是使 1 根由 200 ~ 2000 根玻璃单丝集束而成

的玻璃纤维原丝含浸上述 RFL 处理剂并使其固化形成上述被覆层的被覆玻璃纤维。

[0026] 本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维,由于使 1 根由 200 ~ 2000 根玻璃单丝集束而成的玻璃纤维原丝含浸 RFL 处理剂并使其固化形成被覆层,因此在玻璃纤维原丝中含浸 RFL 处理剂时不会出现卷入空气等现象,RFL 处理剂在构成玻璃纤维原丝的各单丝之间均匀并充分含浸。因此,该橡胶制品增强用玻璃纤维不会因多余的 RFL 处理剂形成的鼓起被膜残留而发生剥落,外观和物理性能良好,特别是在拉伸强度方面表现良好。

[0027] 本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维优选在上述上捻得到的玻璃纤维的表面进一步形成由含有橡胶和溶剂的处理剂所形成的被覆层。籍此,能进一步提高与橡胶制品中的橡胶基材的粘接性。

[0028] 另外,本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维中,所述玻璃纤维原丝优选由 500 ~ 1500 根玻璃单丝集束而成的玻璃纤维原丝。籍此,能使玻璃纤维原丝在纺线工序中维持良好的生产性,并使 RFL 处理剂在玻璃纤维原丝中具有良好的含浸性。

[0029] 而且,本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维的支数 (g/km) 与截面积 (mm²) 优选满足下式 (1) 的关系,更优选满足下式 (2) 的关系。

[0030] $1450 \leq \text{支数 (g/km)} / \text{截面积 (mm}^2) \leq 1900 \cdots (1)$

[0031] $1550 \leq \text{支数 (g/km)} / \text{截面积 (mm}^2) \leq 1800 \cdots (2)$

[0032] 另一方面,本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维的制造方法具有 (A) 使玻璃纤维原丝含浸含有橡胶胶乳以及间苯二酚与甲醛的水溶性缩合物作为主要成分的 RFL 处理剂,然后使含浸于该玻璃纤维原丝的该 RFL 处理剂固化形成被覆层,制得被覆玻璃纤维的含浸工序, (B) 将该被覆玻璃纤维下捻成下捻线的下捻工序, (C) 将 2 根以上的上述下捻线一起上捻的上捻工序,其特征在于,在上述 (A) 含浸工序中,作为上述玻璃纤维原丝,采用由 200 ~ 2000 根玻璃单丝集束而成的丝束,不将该玻璃纤维原丝并丝而是以一根根的方式使该玻璃纤维原丝含浸上述 RFL 处理剂。

[0033] 本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维的制造方法,由于不将多根由特定根数的玻璃单丝集束而成的玻璃纤维原丝并丝,而是使上述玻璃纤维原丝一根根地含浸上述 RFL 处理剂,因此在含浸 RFL 处理剂时,不易卷入空气,使玻璃纤维原丝中的 RFL 处理剂的含浸状态良好。其结果是,不会因多余的 RFL 处理剂形成的鼓起被膜残留而发生剥落,所得橡胶制品增强用玻璃纤维的外观和物理性能良好,还能改善捻线工序中的作业环境的恶化。本发明中,在含浸 RFL 处理剂时不将多根玻璃纤维原丝并丝,因此玻璃纤维原丝之间不会出现张力不均,可以使得到的橡胶制品增强用玻璃纤维的强度、特别是拉伸强度良好,能够提高品质。

[0034] 本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维的制造方法优选具有外涂工序 (D): 在上述 (C) 上捻工序得到的上捻线的表面涂布含有橡胶和溶剂的处理剂,然后使涂布于该上捻线的该处理剂固化形成被覆层。籍此,能进一步提高与橡胶制品中的橡胶基材的粘接性。

[0035] 另外,本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维的制造方法中,作为上述玻璃纤维原丝,优选采用由 500 ~ 1500 根玻璃单丝集束而成的玻璃纤维原丝。籍此,能使玻璃纤维原丝在纺线工序中维持良好的生产性,同时使 RFL 处理剂在玻璃纤维原丝中具有良好的含浸性。

[0036] 根据本发明,由于 RFL 处理剂在玻璃纤维原丝中具有良好的含浸性,所以极少出现被覆层的鼓起和剥离等,外观和物理性能良好,此外,所得橡胶制品增强用玻璃纤维的强

度、特别是拉伸强度良好,品质提高。

[0037] 实施发明的最佳方式

[0038] 本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维通过如下方法来制得:不将多根玻璃纤维原丝并丝而是使该玻璃纤维原丝一根根含浸含有橡胶胶乳以及间苯二酚与甲醛的水溶性缩合物作为主要成分的 RFL 处理剂并使其固化形成被覆层,将 2 根以上由此得到的被覆玻璃纤维的下捻线一起上捻,制得本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维。

[0039] 本发明使用的玻璃纤维原丝是由 200 ~ 2000 根玻璃单丝集束而成的玻璃纤维原丝。特别是从能良好地维持玻璃纤维原丝在纺线工序中的生产性并使 RFL 处理剂在玻璃纤维原丝中具有良好含浸性的观点出发,优选由 500 ~ 1500 根玻璃单丝集束而成的玻璃纤维原丝。关于玻璃纤维原丝,更优选使用添加含有硅烷偶联剂、成膜剂等集束剂的同时使玻璃单丝集束而成的原丝。

[0040] 玻璃单丝的平均直径优选为 5 ~ 15 μm ,更优选为 7 ~ 9 μm 。构成玻璃单丝的玻璃的组成没有特殊限制,可列举 E 玻璃、S 玻璃等。

[0041] 本发明使用的 RFL 处理剂是含有橡胶胶乳以及间苯二酚与甲醛的水溶性缩合物(以下将“间苯二酚与甲醛的水溶性缩合物”称为“RF 缩合物”)的组合物,是按照常规方法将 RF 缩合物与橡胶胶乳以水为介质均匀混合而成的组合物。

[0042] 作为 RFL 处理剂中掺合的 RF 缩合物,可以使用在碱金属的氢氧化物、氨或胺等碱性催化剂的存在下使间苯二酚与甲醛反应得到的富含羟甲基的水溶性加成缩合物,优选以间苯二酚:甲醛为 1 : (0.3 ~ 2.5) 摩尔比的比例反应得到的 RF 缩合物。

[0043] 作为 RFL 处理剂中掺合的橡胶胶乳,可列举乙烯基吡啶-苯乙烯-丁二烯三元共聚物胶乳、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物胶乳、丙烯腈-丁二烯共聚物胶乳、改性丙烯腈-丁二烯共聚物胶乳、苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳、二羧基化苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳、聚丁二烯胶乳、含卤聚合物胶乳等。它们可以单独使用,或 2 种以上组合使用。其中,优选将乙烯基吡啶-苯乙烯-丁二烯三元共聚物胶乳(以下称为“乙烯基吡啶胶乳”)与其他橡胶胶乳并用,从能使最终得到的同步带等橡胶制品具有良好的耐热性、耐弯曲疲劳性和耐水性的观点出发,更优选将乙烯基吡啶胶乳与含卤聚合物胶乳并用。另外,作为上述含卤聚合物胶乳中的含卤聚合物,例如可列举氯化橡胶、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯,特别优选氯磺化聚乙烯。作为上述乙烯基吡啶胶乳,可以使用在橡胶制品增强用纤维的处理中常用的物质,优选由乙烯基吡啶:苯乙烯:丁二烯的含有比例按质量百分率为 10 ~ 20 : 10 ~ 20 : 60 ~ 80 的三元共聚物得到的胶乳。作为这种乙烯基吡啶胶乳,可优选使用“Nipol-2518FS”(商品名,日本瑞翁(ゼオン)公司制)、“Pyratex”(商品名,日本 A&L 公司制)等。

[0044] 关于 RFL 处理剂中 RF 缩合物和橡胶胶乳的含有比例,相对于橡胶胶乳 100 质量份,RF 缩合物优选为 1 ~ 40 质量份,特别优选为 2 ~ 15 质量份。将乙烯基吡啶胶乳与其他橡胶胶乳组合使用时,相对于乙烯基吡啶胶乳 100 质量份,其他橡胶胶乳优选为 5 ~ 100 质量份,特别优选为 10 ~ 30 质量份。另外,上述各成分的含有比例均为固体成分的质量比例。

[0045] 在 RFL 处理剂中除了 RF 缩合物和橡胶胶乳外,还可以根据需要掺入在现有 RFL 处理剂中掺合的成分。例如,可列举胶乳稳定剂、抗老化剂等。作为稳定剂,可例举氨水、氢氧

化钠水溶液等,作为抗老化剂,可例举矿物油的液状乳化物等。

[0046] RFL 处理剂的固体成分含量,即,浓度优选为 10 ~ 50 质量%,更优选为 20 ~ 40 质量%。上述浓度若不足 10 质量%,则有时难以使玻璃纤维原丝含浸足量的 RFL 处理剂,若超过 50 质量%,则 RFL 处理剂的稳定性下降,存在易凝胶化的倾向。

[0047] 本发明的橡胶制品增强用纤维利用由上述 RFL 处理剂形成的被覆层(以下也称为“第 1 被膜”)覆盖玻璃纤维原丝,为了进一步提高与成为以同步带为代表的橡胶带和轮胎等橡胶制品的基材的橡胶组合物的粘接性,优选进一步在上述第 1 被膜上覆盖由含有橡胶和溶剂的处理剂(以下称为“外涂处理剂”)所形成的被覆层(以下称为“第 2 被膜”)。

[0048] 这种外涂处理剂含有橡胶作为主要成分,按照常规方法将橡胶以及根据需要掺入的其他成分在溶剂中溶解来制得。

[0049] 作为外涂处理剂中使用的橡胶,可列举氯化天然橡胶、氯丁橡胶、氯化聚乙烯、氯化乙烯-丙烯共聚物、氯化聚氯乙烯、氯磺化聚乙烯、氯化溴化聚丁二烯等含卤聚合物,丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(H-NBR)等以往的橡胶糊中使用的橡胶。

[0050] 外涂处理剂中使用的溶剂可以使用有机溶剂,例如可列举二甲苯、甲苯、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、乙酸乙酯等。

[0051] 在外涂处理剂中除了上述橡胶和溶剂外还可以根据需要掺合硫化剂、异氰酸酯、树脂、添加剂等。

[0052] 作为上述硫化剂,可以使用聚亚硝基芳香族化合物、苯醌类等。作为聚亚硝基芳香族化合物,可列举对二亚硝基苯、聚对二亚硝基苯等。作为苯醌类,可列举四氯苯醌、p, p'-二苯甲酰苯醌二酐、对苯醌二酐等。其中,优选使用聚对二亚硝基苯、四氯苯醌、p, p'-二苯甲酰苯醌二酐、对苯醌二酐。

[0053] 作为上述异氰酸酯,可以使用亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、三苯基甲烷三异氰酸酯、萘二异氰酸酯(NDI)等。但由于异氰酸酯单体的挥发性大,因此在安全性和操作性方面不理想,优选二聚体等分子量相对较小且反应性强的聚异氰酸酯,更优选聚合度为 2 ~ 10 的聚异氰酸酯。

[0054] 上述树脂可以使用未固化酚树脂、未固化环氧树脂等。未固化酚树脂是指由酚类与醛类得到的树脂中尚未固化的树脂,也就是具有用于固化的反应性的酚树脂,可列举酚醛清漆、可熔酚醛树脂等。另外,未固化环氧树脂是指环氧树脂中尚未固化的树脂,也就是具有用于固化的反应性的环氧树脂,可列举双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等。

[0055] 作为上述添加剂,可以使用作为橡胶组合物添加剂的常用的无机填充剂、硫化促进剂、软化剂、抗老化剂等。无机填充剂可以使用二氧化硅、炭黑等。硫化促进剂可以使用马来酰亚胺类硫化促进剂等。

[0056] 作为本发明使用的外涂处理剂的成分的优选例子,例如可列举含卤聚合物、异氰酸酯和硫化剂的组合,丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶、未固化酚树脂和未固化环氧树脂的组合等。

[0057] 外涂处理剂的固体成分含量,即,浓度优选为 3 ~ 20 质量%,更优选为 5 ~ 15 质量%。上述浓度若不足 3 质量%,则有时难以向玻璃纤维涂布足量的外涂处理剂,若超过 20 质量%,则外涂处理剂的稳定性有时变差。

[0058] 另外,如日本专利特开平 3-269177 号公报、日本专利特开平 7-190149 号公报中揭示的那样,为了进一步提高与成为橡胶制品的基材的橡胶组合物的粘接性,在本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维上还可以覆盖由含有与橡胶制品的橡胶基材相同材质的橡胶的处理剂所形成的被覆层(第 3 被膜)。

[0059] 本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维的支数(g/km)和截面积(mm²)优选满足下式(1)的关系,更优选满足下式(2)的关系。

[0060] $1450 \leq \text{支数 (g/km)} / \text{截面积 (mm}^2) \leq 1900 \cdots (1)$

[0061] $1550 \leq \text{支数 (g/km)} / \text{截面积 (mm}^2) \leq 1800 \cdots (2)$

[0062] 若橡胶制品增强用玻璃纤维的支数(g/km)除以其截面积(mm²)所得的值在上述范围内,则构成橡胶制品增强用玻璃纤维的下捻线之间的粘合性高,能防止在水中浸渍时水渗入该纤维内部,从而提高橡胶制品增强用玻璃纤维自身的耐水性,还能使橡胶制品增强用玻璃纤维保持良好的柔软性。使用这种橡胶制品增强用玻璃纤维可以使最终得到的同步带等橡胶制品具有良好的耐水性。

[0063] 下面,对本发明橡胶制品增强用玻璃纤维的制造方法进行说明。

[0064] 本发明的橡胶制品增强用玻璃纤维通过以下(A)、(B)、(C)工序来制造。(A)含浸工序:使玻璃纤维原丝含浸 RFL 处理剂后,使含浸于该玻璃纤维原丝的该 RFL 处理剂固化形成被覆层,得到被覆玻璃纤维;(B)下捻工序:将该被覆玻璃纤维下捻成下捻线;(C)上捻工序:将 2 根以上该下捻线一起上捻。

[0065] 即,首先在(A)含浸工序中,将待被覆的玻璃纤维原丝连续导入装满 RFL 处理剂的液槽中,使 RFL 处理剂附着并含浸于纤维。然后,将该附着有 RFL 处理剂的玻璃纤维原丝在 200 ~ 350℃ 的热风炉等中连续加热,将 RFL 处理剂干燥、固化,形成第 1 被膜,得到具有第 1 被膜的被覆玻璃纤维。

[0066] 本发明的特征在于,在上述含浸工序中不将玻璃纤维原丝并丝,而是将其一根根连续导入装满 RFL 处理剂的液槽中,使玻璃纤维原丝含浸 RFL 处理剂。

[0067] 在上述含浸工序中,若如现有技术那样将多根玻璃纤维原丝并丝的同时导入装满 RFL 处理剂的液槽中,则在玻璃纤维原丝之间卷入周围空气的同时被导入液层,因而存在连同空气含浸的倾向,易在第 1 被膜残留微小气泡,致使第 1 被膜形成鼓起部分,该鼓起部分易于剥落。特别是从发生了迁移的丝饼的最内部和最外部抽出的玻璃纤维原丝,由于集束剂的附着量高,因此 RFL 处理剂的含浸性差,特别容易残留微小气泡,容易鼓起和剥落。

[0068] 而且,利用上述现有技术得到的橡胶制品增强用玻璃纤维的强度、特别是拉伸强度容易下降,进而难以保持品质稳定。

[0069] 这可认为是因为使玻璃纤维原丝含浸 RFL 处理剂时,必须对各玻璃纤维原丝施加均匀张力的同时进行并丝,若张力过大,则会对玻璃纤维原丝造成损伤,物理性能有可能下降,有出现断线的危险,所以必须尽量减少其张力,因此难以一直对各玻璃纤维原丝施加均匀的张力,导致在橡胶制品增强用玻璃纤维上施加拉伸应力时,构成该纤维的各玻璃纤维原丝无法分别均匀分散应力来应对。

[0070] 但是,本发明的制造方法不将玻璃纤维原丝并丝,而是以一根根的方式连续导入充满 RFL 处理剂的液槽中,使玻璃纤维原丝含浸 RFL 处理剂,从而能高效地含浸 RFL 处理剂,不易在第 1 被膜残留微小的气泡。由于玻璃纤维原丝上的张力均匀,因而能获得充分的

拉伸强度,进而可以抑制品质的不均等。

[0071] 由于能高效地含浸 RFL 处理剂,所以即使是发生迁移而大量偏聚集束剂的丝饼内侧和外侧部分的玻璃纤维原丝,也不易在第 1 被膜出现鼓起和剥离,能提高玻璃纤维原丝的合格率。

[0072] 此外,还可以缩小丝饼设置台(筒子架)的空间,实现制造装置整体的小型化,削减设置空间、装置成本。

[0073] 本发明的被覆玻璃纤维上第 1 被膜的附着量以被覆玻璃纤维的质量为基准,按固体成分计,优选为 12 ~ 25 质量%,更优选为 16 ~ 22 质量%。当附着量不足 12 质量%时,由于被覆玻璃纤维的各玻璃单丝难以被第 1 被膜充分覆盖,因此玻璃单丝相互接触,它们的摩擦易引起磨损,使最终得到的同步带等的耐弯曲疲劳性有下降的倾向,若附着量超过 25 质量%,则被膜的柔软性不佳,最终得到的橡胶带等的耐弯曲疲劳性依然存在下降的倾向。

[0074] 然后,在(B)下捻工序中,将上述含浸工序中得到的被覆玻璃纤维一根根或多根一起用环锭捻线机等捻线机加捻成下捻线。在该下捻工序中,被覆玻璃纤维的捻数优选为 0.5 ~ 4 次/25mm。另外,在本发明中,可以将上述含浸工序中得到的被覆玻璃纤维卷取后将该被覆玻璃纤维加捻成下捻线,也可以不将上述含浸工序中得到的被覆玻璃纤维卷取而直接下捻成下捻线。

[0075] 之后,在(C)上捻工序中,将 2 根以上、优选 5 ~ 20 根上述下捻工序中得到的下捻线一起用环锭捻线机或翼锭捻线机等捻线机加捻成上捻线。该上捻工序中的捻数优选为 0.5 ~ 4 次/25mm。而且,上捻工序中的捻向与下捻工序中的捻向最好相反。

[0076] 本发明在上捻工序后,优选进行(D)外涂工序:在上述上捻线的表面涂布外涂处理剂,使涂布于该上捻线的外涂处理剂固化形成第 2 被膜。形成第 2 被膜能提高增强用玻璃纤维与成为橡胶制品的基材的橡胶组合物之间的粘接性。

[0077] 在上述上捻工序后,将上捻线连续浸渍于充满外涂处理剂的液槽中,或在上捻线的表面实施喷雾或涂布等,使外涂处理剂附着于上捻线,然后将该上捻线在 120 ~ 200℃ 的热风炉等中连续加热,使外涂处理剂干燥、固化,即可形成第 2 被膜。

[0078] 此时,第 2 被膜在增强用玻璃纤维上的附着量,以增强用玻璃纤维的质量为基准,按固体成分计,优选为 1 ~ 15 质量%,更优选为 3 ~ 10 质量%。当附着量不足 1 质量%时,增强用玻璃纤维与成为橡胶制品的基材的橡胶组合物的粘接性提高效果有时并不充分,而且,即使附着量超过 15 质量%,粘接性提高效果也不会太大,有时反而会阻碍粘接性。

[0079] 本发明从以下(a) ~ (e)方法中适当选择来实施,橡胶制品增强用玻璃纤维的支数(g/km)和截面积(mm²)优选调节至满足下式(1)的关系,更优选调节至满足下式(2)的关系。

[0080] $1450 \leq \text{支数 (g/km)} / \text{截面积 (mm}^2) \leq 1900 \cdots (1)$

[0081] $1550 \leq \text{支数 (g/km)} / \text{截面积 (mm}^2) \leq 1800 \cdots (2)$

[0082] (a) 通过适当调节含浸于玻璃纤维原丝的 RFL 处理剂中各成分的掺合量、特别是乙烯基吡啶胶乳的掺合量,使被覆玻璃纤维具有适度的胶粘性(覆盖被覆玻璃纤维的由 RFL 处理剂形成的被覆层的粘合性程度),在之后的上捻工序中被覆玻璃纤维(下捻线)之间易粘合。

[0083] (b) 在含浸工序中,通过适当调节对含浸有 RFL 处理剂的玻璃纤维原丝进行加热的热风炉的温度,使被覆玻璃纤维具有适度的胶粘性。

[0084] (c) 在上捻工序中,利用向上捻用捻线机提供下捻线的部分(一般被称为筒子架)的张力调节机构,适当调节分别施加于捻合的多根下捻线的张力。

[0085] (d) 在上捻工序中,使用环锭捻线机时,适当调节其卷取部分(一般被称为锭子)的转速,并适当选择所使用的钢丝圈的重量和大小。

[0086] (e) 在上捻工序中,使用翼锭捻线机时,为了如日本专利特开 2001-114906 号公报中所述那样使下捻线作为上捻线的芯材和侧材配置,采用具有用于分别引导各下捻线的小孔的分丝导向件,将构成上捻线的多根下捻线分成芯材和侧材配置。

[0087] 实施例

[0088] 以下,通过实施例更详细地说明本发明。另外,以下各例中的 RFL 处理剂和外涂剂采用通过以下制造方法得到的试剂。

[0089] <RFL 处理剂的制造方法>

[0090] 在乙烯基吡啶胶乳(商品名“Pyratex”、日本 A&L 公司制)100 质量份中混合氯磺化聚乙烯胶乳(商品名“CSM450”、住友精化公司制)11.1 质量份、RF 缩合物(固体成分 7%)6.7 质量份以及离子交换水,得到浓度为 30% 的 RFL 处理剂。另外,上述各成分的比例是固体成分的比例。

[0091] <外涂处理剂>

[0092] 将作为含卤聚合物的氯磺化聚乙烯(商品名“ハイパロン 40”、杜邦・陶氏・弹性体公司制)10 质量份、聚异氰酸酯(商品名“MR-200”、日本聚氨酯公司制)5 质量份、作为硫化剂的 p,p'-二苯甲酰苯醌二肟 2 质量份、作为无机填充剂的炭黑 5 质量份以及作为溶剂的甲苯混合,得到浓度为 10% 的外涂处理剂。

[0093] (实施例 1)

[0094] 赋予以氨基硅烷偶联剂为主要成分的集束剂将 600 根由高强度玻璃(S 玻璃)形成的平均直径为 7 μm 的玻璃单丝集束,用卷取装置卷取后,干燥,得到质量为 3300g 的玻璃纤维原丝的丝饼。

[0095] 然后,从该丝饼的最内侧抽出玻璃纤维原丝,从下述(1)~(7)的 7 个部分各抽出 500m,将从各部分抽出的玻璃纤维原丝以 1 根的方式连续浸渍于充满 RFL 处理剂的液槽中,使 RFL 处理剂在玻璃纤维原丝上附着并含浸。

[0096] 之后,将该玻璃纤维原丝在温度为 250℃ 的热风炉中连续加热 1 分钟,使 RFL 处理剂干燥、固化,得到具有由 RFL 处理剂形成的被覆层(第 1 被膜)的被覆玻璃纤维。接着,用作为卷取装置的环锭捻线机将该被覆玻璃纤维卷取,得到 7 根捻数为 2 次/25mm 的下捻线。另外,上述第 1 被膜的附着量以下捻线的质量为基准,按固体成分计为 18%。

[0097] (1) 从丝饼的最内侧抽出玻璃纤维原丝,除去了约 50g 的部分(丝饼残量约 3250g)。

[0098] (2) 从丝饼的最内侧抽出玻璃纤维原丝,除去了约 150g 的部分(丝饼残量约 3150g)。

[0099] (3) 从丝饼的最内侧抽出玻璃纤维原丝,除去了约 1300g 的部分(丝饼残量约 2000g)。

[0100] (4) 从丝饼的最内侧抽出玻璃纤维原丝, 除去了约 2300g 的部分(丝饼残量约 1000g)。

[0101] (5) 从丝饼的最内侧抽出玻璃纤维原丝, 除去了约 3050g 的部分(丝饼残量约 250g)。

[0102] (6) 从丝饼的最内侧抽出玻璃纤维原丝, 除去了约 3080g 的部分(丝饼残量约 220g)。

[0103] (7) 从丝饼的最内侧抽出玻璃纤维原丝, 除去了约 3120g 的部分(丝饼残量约 180g)。

[0104] (比较例 1)

[0105] 赋予以氨基硅烷偶联剂为主要成分的集束剂将 200 根由高强度玻璃(S 玻璃)形成的平均直径为 $7\mu\text{m}$ 的玻璃单丝集束, 用卷取装置卷取后, 干燥得到质量为 3300g 的玻璃纤维原丝的丝饼。

[0106] 从 3 个该丝饼的最内侧抽出玻璃纤维原丝, 在与实施例 1 同样的部分((1)~(7)的 7 个部分)分别抽出 500m, 将 3 根该玻璃纤维原丝并丝, 并连续浸渍于充满 RFL 处理剂的液槽中, 使 RFL 处理剂在玻璃纤维原丝上附着并含浸。

[0107] 接着, 将该玻璃纤维原丝在温度为 250°C 的热风炉中连续加热 1 分钟, 得到具有上述第 1 被膜的被覆玻璃纤维。

[0108] 然后, 用作为卷取装置的环锭捻线机将该被覆玻璃纤维卷取, 得到 7 根捻数为 2 次/25mm 的下捻线。另外, 上述第 1 被膜的附着量以下捻线的质量为基准, 按固体成分计为 18 质量%。

[0109] < 试验例 1 >

[0110] 分别测定由上述实施例 1 和比较例 1 得到的 14 根下捻线的支数和拉伸强度, 将拉伸强度除以支数得到的值作为物理强度的指标。另外, 用以下方法评价各下捻线的 RFL 处理剂的含浸度。其结果如表 1 所示。

[0111] < 拉伸强度的测定方法 >

[0112] 使用拉伸试验机, 测定在夹头间距为 250mm、拉伸速度为 250mm/ 分钟的条件下发生断裂时的应力。

[0113] < 玻璃纤维原丝的 RFL 处理剂含浸度的评价 >

[0114] 抽出各下捻线的终端(卷取终端)部分的 40cm, 肉眼观察, 测定第 1 被膜的鼓起和剥落(疮痂状被膜或其已剥落的部分)的数量, 换算成每 10cm 的数量, 以其多少的程度作为玻璃纤维原丝的 RFL 处理剂含浸度的指标。

[0115] (表 1)

[0116]

丝饼			实施例 1				比较例 1			
使用部位	原丝除去量(g)	丝饼残量(g)	支数(g/km)	拉伸强度(N)	拉伸强度/支数	鼓起数量(个)	支数(g/km)	拉伸强度(N)	拉伸强度/支数	鼓起数量(个)
(1)	50	3250	82.4	85.04	1.032	2	81.6	80.22	0.983	11
(2)	150	3150	82.7	85.15	1.03	1	80.5	79.02	0.982	7
(3)	1300	2000	78.6	91.79	1.168	0.5	80	87.72	1.097	0.5
(4)	2300	1000	79.2	89.61	1.131	0.5	80.7	86.45	1.071	0.5
(5)	3050	250	80.3	87.79	1.093	3.5	82.2	81.1	0.987	7
(6)	3080	220	79.4	84.14	1.06	3.5	81.1	80.64	0.994	4.5
(7)	3120	180	83	84.01	1.012	2	81.7	79.29	0.971	4

[0117] 由表 1 可知,含浸工序中不将玻璃纤维原丝并丝而以 1 根的方式使用的实施例 1 的下捻线与将 3 根玻璃纤维原丝并丝使用的比较例 1 的下捻线比较,拉伸强度高。可推测这是因为未出现将多根玻璃纤维原丝并丝时产生的张力不均的问题。而且,在实施例 1 中,使用丝饼内侧部分和外侧部分的玻璃纤维原丝时鼓起的个数少,迁移的影响小。可推测这是因为 RFL 处理剂在玻璃单丝中的含浸性提高。

[0118] 由此可知,本发明中玻璃纤维原丝的 RFL 处理剂含浸度良好,特别是以往难以含浸 RFL 处理剂且大量偏聚集束剂的丝饼部分的玻璃纤维原丝,其 RFL 处理剂的含浸度也很好。

[0119] (实施例 2)

[0120] 按照与实施例 1 同样的方法,得到质量为 3300g 的玻璃纤维原丝(600 根玻璃单丝集束)的丝饼。

[0121] 然后,从该丝饼的最内侧抽出玻璃纤维原丝,将从该玻璃纤维原丝除去了 200g 后的部分(丝饼残量约 3100g)抽出的玻璃纤维原丝以 1 根的方式连续浸渍于充满 RFL 处理剂的液槽中,使 RFL 处理剂在玻璃纤维原丝上附着并含浸。

[0122] 之后,将该玻璃纤维原丝在温度为 250℃ 的热风炉中连续加热 1 分钟,使 RFL 处理剂干燥、固化,得到具有由 RFL 处理剂形成的被覆层(第 1 被膜)的被覆玻璃纤维。

[0123] 接着,用作为卷取装置的环锭捻线机将该被覆玻璃纤维卷取,得到 11 根 500m 的捻数为 2 次/25mm 的下捻线。另外,上述第 1 被膜的附着量以下捻线的质量为基准,按固体成分计为 18 质量%。

[0124] 将该 11 根下捻线并丝,用与下捻工序不同的环锭捻线机沿与下捻相反的捻向以 2 次/25mm 的捻数上捻得到上捻线。此时,从市售品中适当选择上捻用环锭捻线机中使用的钢丝圈的重量,将所得橡胶制品增强用玻璃纤维的支数与截面积的关系调节至上述式(1)的关系的范围内。

[0125] 然后,将该上捻线连续浸渍于充满上述外涂处理剂的液槽中,使外涂处理剂附着于上捻线后,将该上捻线在温度为 130℃ 的热风炉中连续加热 1 分钟,将外涂处理剂干燥、固化,形成由该外涂处理剂形成的被覆层(第 2 被膜),得到实施例 2 的橡胶制品增强用玻璃纤维。另外,上述第 2 被膜的附着量以橡胶制品增强用玻璃纤维的质量为基准,按固体成分计为 4 质量%。

[0126] (实施例 3)

[0127] 除了使用重量比实施例 2 中使用的钢丝圈轻 28.6% 的钢丝圈外,采用与实施例 2

同样的环锭捻线机和条件,将按照与实施例 2 同样的方法得到的 11 根下捻线并丝上捻,得到上捻线。此时,使用的钢丝圈比实施例 2 中使用的钢丝圈轻,因此所得橡胶制品增强用玻璃纤维的支数与截面积的关系不在(不到下限值)上述式(1)的关系的范围内。

[0128] 该上捻线经过与实施例 2 具有同样处理剂和条件的外涂工序,得到实施例 3 的橡胶制品增强用玻璃纤维。

[0129] (比较例 2)

[0130] 按照与比较例 1 同样的方法,得到 3 个质量为 3300g 的玻璃纤维原丝(200 根玻璃单丝集束)的丝饼。将从这 3 个丝饼各自的最内侧除去了 200g 玻璃纤维原丝的部分(丝饼残量约 3100g)抽出的 3 根玻璃纤维原丝并丝,并连续浸渍于充满 RFL 处理剂的液槽中,使 RFL 处理剂在玻璃纤维原丝上附着并含浸,除此之外均与实施例 2 同样操作,得到比较例 2 的橡胶制品增强用玻璃纤维。

[0131] < 试验例 2 >

[0132] 测定由上述实施例 2、3 以及比较例 2 得到的橡胶制品增强用玻璃纤维的支数和拉伸强度,将拉伸强度除以支数得到的值作为物理强度的指标。另外,测定煮沸处理后的拉伸强度,算出常态下的拉伸强度与煮沸处理后的拉伸强度之比(煮沸前后的保持率),作为橡胶制品增强用玻璃纤维耐水性的指标。此外,测定橡胶制品增强用玻璃纤维的直径,算出截面积,将支数除以截面积,算出截面积与支数的关系。其结果如表 2 所示。

[0133] < 常态下的拉伸强度的测定方法 >

[0134] 用拉伸试验机,测定在夹头间距为 250mm、拉伸速度为 250mm/ 分钟的条件下发生断裂时的应力。

[0135] < 煮沸处理后的拉伸强度的测定方法 >

[0136] 将橡胶制品增强用玻璃纤维在沸腾的离子交换水中浸渍 1 小时,然后在常温离子交换水中浸渍 5 分钟冷却,轻拭橡胶制品增强用玻璃纤维表面附着的水分,然后用拉伸试验机测定在夹头间距为 250mm、拉伸速度为 250mm/ 分钟的条件下发生断裂时的应力。

[0137] < 直径的测定方法 >

[0138] 将 4 根无间隙平行排列的橡胶制品增强用玻璃纤维在 $226\text{g}/\text{cm}^2$ 的压力下加压 5 秒后,用定压测厚仪测定 4 根并排状态下的厚度,以此代替直径。

[0139] (表 2)

[0140]

	实施例 2	实施例 3	比较例 2
支数 (g/km)	947	950	953
常态下的拉伸强度 (N)	1024	1010	988
拉伸强度 / 支数	1.081	1.063	1.037
煮沸后的拉伸强度 (N)	967	915	935

煮沸前后的保持率 (%)	94.4	90.6	94.6
直径 (mm)	0.86	0.92	0.85
支数 / 截面积	1630	1429	1679

[0141] 由表 2 可知, 实施例 2、3 与比较例 2 相比, 拉伸强度高。这可认为是因为在实施例中玻璃纤维原丝的 RFL 处理剂含浸度良好且不会产生现有技术中将多根玻璃纤维原丝并丝时出现的张力不均。

[0142] 而且, 橡胶制品增强用玻璃纤维的支数与截面积的关系满足上述式 (1) 关系的实施例 2 与不满足上述式 (1) 关系的实施例 3 相比, 耐水性良好。这可认为是因为构成实施例 2 的橡胶制品增强用玻璃纤维的下捻线之间的粘合性提高, 抑制水渗入该纤维的内部。

[0143] 产业上利用的可能性

[0144] 本发明的增强用玻璃纤维可作为以同步带为代表的橡胶带和橡胶轮胎等各种橡胶制品的增强材料使用。

[0145] 在此引用 2005 年 12 月 13 日提出申请的日本专利申请 2005-358718 号说明书、权利要求书以及摘要的全部内容作为本发明说明书的揭示。