

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6473443号  
(P6473443)

(45) 発行日 平成31年2月20日 (2019. 2. 20)

(24) 登録日 平成31年2月1日 (2019. 2. 1)

(51) Int. Cl.

F 1

**B 3 2 B** 15/08 (2006. 01)  
**B 3 2 B** 15/085 (2006. 01)  
**B 6 0 C** 1/00 (2006. 01)  
**B 6 0 C** 5/01 (2006. 01)  
**B 6 0 C** 9/20 (2006. 01)

B 3 2 B 15/08 N  
 B 3 2 B 15/085 Z  
 B 6 0 C 1/00 D  
 B 6 0 C 5/01 A  
 B 6 0 C 9/20 E

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-512800 (P2016-512800)  
 (86) (22) 出願日 平成27年4月10日 (2015. 4. 10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/061292  
 (87) 国際公開番号 W02015/156406  
 (87) 国際公開日 平成27年10月15日 (2015. 10. 15)  
 審査請求日 平成29年12月21日 (2017. 12. 21)  
 (31) 優先権主張番号 特願2014-82046 (P2014-82046)  
 (32) 優先日 平成26年4月11日 (2014. 4. 11)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2014-82045 (P2014-82045)  
 (32) 優先日 平成26年4月11日 (2014. 4. 11)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005278  
 株式会社ブリヂストン  
 東京都中央区京橋三丁目 1 番 1 号  
 (74) 代理人 100096714  
 弁理士 本多 一郎  
 (72) 発明者 豊澤 真一  
 日本国東京都中央区京橋三丁目 1 番 1 号  
 株式会社ブリヂストン内  
 審査官 伊藤 寿美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂－金属複合材料およびそれを用いたタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属材料と、該金属材料の表面の少なくとも一部を被覆する樹脂材料とを含む樹脂－金属複合材料であって、

前記樹脂材料が、主成分であるマレイン酸変性ポリオレフィンと、全質量に対して 2 0 質量%以下の添加材と、からなり、前記金属材料の表面が、p H 5 以上 p H 7 . 2 以下の緩衝液により処理されてなり、かつ、該金属材料の表面における、銅および亜鉛の総量に占める銅の存在比率 ( $Cu / (Cu + Zn) \times 100$ ) が、5 5 ～ 9 5 質量%であることを特徴とする樹脂－金属複合材料。

【請求項 2】

前記緩衝液により処理された金属材料の表面が、さらに、異原子を 2 個以上有する複素環式化合物の水溶液により処理されてなる請求項 1 記載の樹脂－金属複合材料。

【請求項 3】

前記複素環式化合物がトリアゾール類である請求項 2 記載の樹脂－金属複合材料。

【請求項 4】

前記複素環式化合物がアミノ基を有するトリアゾールである請求項 3 記載の樹脂－金属複合材料。

【請求項 5】

樹脂材料で形成された環状のタイヤ骨格体と、該タイヤ骨格体の外周に巻回された補強部材からなる補強層と、を備え、

前記補強部材が、請求項 1 記載の樹脂－金属複合材料よりなることを特徴とするタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂－金属複合材料（以下、単に「複合材料」とも称する）およびそれを用いたタイヤに関し、詳しくは、樹脂材料と金属材料との間の接着性の改良に係る樹脂－金属複合材料、および、それを用いた樹脂タイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂材料をスチールコード等の金属材料により補強して複合材料を得るに際しては、製品の耐久性を向上する観点から、樹脂材料と金属材料との間において十分な接着性を確保することが必要である。

【0003】

特に、近年、主としてゴム材料からなる従来のゴム製タイヤに対し、タイヤの骨格部分を樹脂材料により形成した樹脂製タイヤについて、種々検討が行われている。このような樹脂製のタイヤを金属材料により補強することを考慮した場合、補強材である金属材料と樹脂材料との間において、高い接着力を有することが重要となる。

【0004】

樹脂材料と金属材料との複合材料に関しては、例えば、特許文献 1 に、熱可塑性樹脂のマトリックス中にエラストマー組成物を分散させた熱可塑性エラストマー組成物によりスチールワイヤーを被覆してなるスチールコードを、タイヤ補強材として用いた空気入りタイヤが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特許第 4 4 6 5 9 1 6 号公報（特許請求の範囲等）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、接着性に優れた樹脂材料として一般に使用されている酸変性ポリオレフィンと、汎用の補強用金属材料であるスチールコードとの組み合わせでは、従来の熱硬化性接着剤を用いた場合と対比して十分な接着力（剥離力）が得られておらず、改善が求められていた。

【0007】

また、特許文献 1 に開示された技術は、エラストマー成分を含む熱可塑性エラストマー組成物でスチールワイヤーを被覆したスチールコードに係るものであって、スチールコードの耐食性や耐屈曲性能等に関しては検討がなされているが、樹脂材料と金属材料との間の接着性については何ら開示されておらず、樹脂材料と金属材料との間の接着性の点では十分なものではなかった。

【0008】

そこで、本発明の目的は、樹脂材料と金属材料との間の高い接着性を確保した樹脂－金属複合材料を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかる樹脂－金属複合材料を用いることで、高い耐久性を実現したタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は鋭意検討した結果、金属材料と樹脂材料とを複合するに先立って、金属材料に対し特定の表面処理を行うとともに、この金属材料と複合する樹脂材料として、特定の熱可塑性樹脂を主成分とするものを用いることで、樹脂材料と金属材料との間の高い接着性が得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

10

20

30

40

50

## 【0010】

すなわち、本発明の樹脂－金属複合材料は、金属材料と、該金属材料の表面の少なくとも一部を被覆する樹脂材料とを含む樹脂－金属複合材料であって、

前記樹脂材料が、主成分であるマレイン酸変性ポリオレフィンと、全質量に対して20質量%以下の添加材と、からなり、前記金属材料の表面が、pH5以上pH7.2以下の緩衝液により処理されてなり、かつ、該金属材料の表面における、銅および亜鉛の総量に占める銅の存在比率( $Cu / (Cu + Zn) \times 100$ )が、55～95質量%であることを特徴とするものである。

## 【0011】

本発明においては、前記緩衝液により処理された金属材料の表面が、さらに、異原子を2個以上有する複素環式化合物の水溶液により処理されてなることが好ましい。この場合、前記複素環式化合物としては、トリアゾール類、特には、アミノ基を有するトリアゾールを用いることが好ましい。また、本願において金属材料の表面とは、表面から数nmの深さまでを指す。

10

## 【0012】

また、本発明の樹脂タイヤは、樹脂材料で形成された環状のタイヤ骨格体と、該タイヤ骨格体の外周に巻回された補強部材からなる補強層と、を備え、

前記補強部材が、上記本発明の樹脂－金属複合材料よりなることを特徴とするものである。

## 【発明の効果】

20

## 【0013】

本発明によれば、樹脂材料と金属材料との間の高い接着性を確保した樹脂－金属複合材料を実現することができ、かかる樹脂－金属複合材料を用いることで、高い耐久性を有するタイヤを得ることが可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】(a)は、本発明のタイヤの一例の、一部を断面で示す切欠斜視図であり、(b)は、タイヤをリムに嵌合させた状態のビード部近傍における、一部を断面で示す切欠斜視図である。

## 【発明を実施するための形態】

30

## 【0015】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しつつ詳細に説明する。

本発明の樹脂－金属複合材料は、金属材料と、その表面の少なくとも一部を被覆する樹脂材料とを含むものである。本発明においては、樹脂材料として、極性基を有する熱可塑性樹脂を主成分とするものを用いるとともに、金属材料として、その表面が、pH5以上pH7.2以下の緩衝液により処理されてなるものを用いる点が重要である。

## 【0016】

金属材料の表面には、取扱いの便宜や金属の腐食防止の観点から、潤滑剤や防錆剤が付着している場合があり、これら潤滑剤や防錆剤が被膜となって、金属材料と樹脂材料との接着を妨げるものと考えられる。また、金属材料がその表面にめっき層を有する場合、めっき層を構成する銅や亜鉛等の金属の酸化物が金属材料の表面に被膜を形成し、同様に金属材料と樹脂材料との接着を妨げるものと考えられる。よって、緩衝液を用いた処理により、金属材料の表面に存在する上記被膜の少なくとも一部を除去することで、金属材料の表面が樹脂材料との接着に適した状態に適度に活性化されるので、金属材料と樹脂材料との間の接着性を向上することができる。

40

## 【0017】

上記前処理に用いる緩衝液としては、pH5以上pH7.2以下のものを用いる。複合材料を連続的に製造する場合や、金属材料を処理液に浸漬した後、水等で洗浄し、再度、処理液に浸漬する場合、金属材料表面からの金属の溶出や水の混入により、処理液のpHが変動することがあるが、処理液が上記緩衝液であると、pHが変動しにくく有利である

50

。また、緩衝液のpHが7.2を超えると、金属材料の表面に存在する被膜の除去が困難となり、金属材料と樹脂材料との間の初期接着性が低下する。一方、緩衝液のpHが5未満であると、金属材料の表面に悪影響を及ぼして、耐湿熱接着性および接着耐久性が低下し、金属材料が腐食しやすくなって、金属材料の耐久性が悪化する。

#### 【0018】

上記緩衝液のpHは、金属材料と樹脂材料との接着性および金属材料の耐久性の観点から、5.0～6.4であることが好ましい。上記緩衝液のpHを5.0～6.4とすることで、引拔力と接着耐久力とをよりバランスよく向上させることができる。

#### 【0019】

また、本発明においては、上記緩衝液による処理後の、金属材料の表面における、銅および亜鉛の総量に占める銅の存在比率( $Cu / (Cu + Zn) \times 100$ )を、55～95質量%とする点が重要である。これにより、樹脂材料と金属材料との間の高い接着性を確保することができ、引拔力と接着耐久力とをバランスよく得ることができる。銅の存在比率が、55%未満であると、樹脂材料との間で十分な接着性が得られず、一方、95質量%を超えると、接着界面における耐久性が低下する。銅の存在比率は、引拔力と接着耐久力とをバランスよく向上する観点から、好適には60～95質量%、より好適には70～95質量%である。ここで、金属材料の表面における、銅および亜鉛の総量に占める銅の存在比率のコントロール方法としては、上記緩衝液による処理に代表される化学的な処理や、サンドペーパーによる表面研磨等の物理的な処理が考えられる。中でも、表面処理の均一性を考慮すると、緩衝液による処理が望ましい。表面処理が不均一になると、接着力等に悪影響を及ぼすからである。

#### 【0020】

上記緩衝液は、少なくとも1種の酸を含むものである。かかる酸としては、特に制限されない。金属材料と樹脂材料との接着性および金属材料の耐久性の観点からは、弱酸が好ましく、酸解離定数(pKa)が4以上8以下である酸がより好ましく、例えば、酢酸、リン酸、フタル酸、コハク酸、クエン酸、炭酸などが挙げられる。中でも、酢酸、リン酸が好ましい。酸は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0021】

上記緩衝液としては、具体的には、酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液、リン酸二水素ナトリウム－リン酸水素二ナトリウム緩衝液、フタル酸水素カリウム－水酸化ナトリウム緩衝液、クエン酸ナトリウム－水酸化ナトリウム緩衝液、コハク酸－四ホウ酸ナトリウム緩衝液などが挙げられる。中でも、酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液、リン酸二水素ナトリウム－リン酸水素二ナトリウム緩衝液が好ましい。

#### 【0022】

上記緩衝液に含まれる金属成分としては、ナトリウムまたはカリウムが好ましい。それ以外の金属は、緩衝液のpH調整の容易性の観点、あるいは使用後における緩衝液の排水処理の容易性の観点などから、緩衝液中に実質的に含まれないことが好ましい。

#### 【0023】

上記緩衝液には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない限度において、無機塩やアルコール等を添加してもよい。

#### 【0024】

緩衝液の温度は、10℃～40℃であることが好ましく、15℃～30℃がより好ましい。

#### 【0025】

上記緩衝液を用いて金属材料の表面を処理する方法としては、金属材料と緩衝液とが接触するものであればよく、例えば、緩衝液を入れた槽の中に金属材料を浸漬する、あるいは、金属材料に緩衝液を吹きかけるなどの手法が挙げられる。この処理は複数回行うことができ、例えば、金属材料に緩衝液を吹きかけることを複数回繰り返してもよく、金属材料を緩衝液に浸漬した後、水等で洗浄し、再度、緩衝液に浸漬してもよい。金属材料と緩衝液とが接触している時間は、緩衝液のpHにより適宜変更すればよく、通常、0.5秒

～20秒の範囲であり、1秒～15秒が好ましい。使用する緩衝液のpHが小さい場合、表面処理時間は短くなり、pHが大きい場合、表面処理時間は長くなる。すなわち、使用する緩衝液のpHが大きい場合、表面処理時間を調整することで、金属材料の表面処理の度合いを調整しやすいといえる。

#### 【0026】

本発明において、上記緩衝液による処理後の金属材料は、水で洗浄してもよい。上記緩衝液は金属材料の腐食を起こしにくく、めっき層に悪影響を及ぼしにくいので、必須工程として洗浄工程を設ける必要はないが、金属材料の表面に残存した緩衝液が、金属材料の腐食を起こしたり、めっき層に悪影響を及ぼすことがある場合には、金属材料の耐久性等の観点から、洗浄工程を設けることが好ましい。この場合の洗浄に用いる水は、イオン交換水であっても水道水であってもよいが、イオン交換水であることが好ましい。

10

#### 【0027】

本発明においては、上記金属材料の表面を、上記緩衝液に代えて、異原子を2個以上有する複素環式化合物の水溶液により処理することによっても、金属材料と樹脂材料との間における高い接着性を確保した樹脂－金属複合材料を実現することができ、かかる樹脂－金属複合材料を用いることで、高い耐久性を有するタイヤを得ることが可能となる。本発明においては、上記金属材料の表面を、上記緩衝液および上記複素環式化合物の水溶液の双方により処理することが好ましく、より好ましくは、上記緩衝液により処理された金属材料の表面を、さらに、異原子を2個以上有する複素環式化合物の水溶液により処理するものとする。これにより、金属材料と樹脂材料との間における接着性を、より向上することが可能となる。

20

#### 【0028】

すなわち、金属材料の表面を、異原子を2個以上有する複素環式化合物の水溶液により処理することで、複素環式化合物中の異原子が金属材料表面の金属原子と配位結合して強固に吸着する。この表面処理された金属材料を、極性基を有する熱可塑性樹脂と複合することで、金属材料表面に吸着した複素環式化合物中の他の異原子が、熱可塑性樹脂の極性基と水素結合ないし共有結合を形成するので、結果として、金属材料と樹脂材料との間で、複素環式化合物を介して強固な接着が生ずることになるのである。特に、本発明においては、金属材料の表面に対し、複素環式化合物の水溶液による処理に先立って、緩衝液による処理が施されて、金属材料の表面が樹脂材料との接着に適した状態に適度に活性化されているので、複素環式化合物の極性基との相互作用がより強くなり、相乗的に接着力を向上することができる。例えば、プラスめっき層を有する金属材料の場合、上記被膜の除去により表面におけるCu比率を上げることができるので、後述する複素環式化合物の水溶液を用いた処理に係る接着機構より、接着力向上にいっそう顕著な効果が得られるものと考えられる。

30

#### 【0029】

例えば、トリアゾール類はCuと特異的に吸着する一方、酸変性PP中のマレイン酸基は、アミド基などのNと相互作用することが知られている。よって、樹脂材料として、マレイン酸基を有する酸変性ポリプロピレン（PP）を用い、金属材料として、その表面を、トリアゾール類の水溶液により処理してなるプラスめっきスチールコードを用いた場合の接着機構は、以下のようになる。

40

#### 【0030】

すなわち、この場合、トリアゾール類における3個のNのうち、2個のNが、スチールコード表面のCuと配位結合するとともに、1個のNが、酸変性PP中の-COOH基と水素結合ないし共有結合を形成して、スチールコードと酸変性PPとの間を強固に接着する。したがって本発明によれば、通常使用される酸変性ポリオレフィンとスチールコードとの間の接着性についても従来と比較して向上し、従来の熱硬化性接着剤同等以上の接着力を得ることができ、例えば、スチールコードをトリアゾール類の水溶液により処理した場合、室温での接着性を、引拔力で従来対比2～4割向上することができると考えられる。

50

## 【0031】

本発明においては、上記のような接着機構を取ることから、複素環式化合物として、異原子を2個以上、好適には3個以上有するものを用いることが必要であり、中でも、異原子を2個以上有する5員環式化合物および6員環式化合物を用いることが好ましい。異原子としては、N、P、O、S等を挙げることができる。中でも、異原子がNまたはOであるものが好ましく、より好ましくは、Nを2個以上有するものである。かかる複素環式化合物としては、具体的には、トリアゾール類、イミダゾール類、オキサゾリン類、トリアジン類、ピラジン類などが挙げられる。中でも、より接着力を向上できる点から、トリアゾール類およびトリアジン類が特に好ましく、最も好ましくは、トリアゾール類である。トリアゾール類としては、例えば、ベンゾトリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール等を挙げることができ、特に、アミノ基を有するトリアゾールが好ましい。また、各々の誘導体も使用できるが、硫黄原子を含まないものが好ましい。

10

## 【0032】

水溶液の濃度は、使用する複素環式化合物の種類によっても異なるが、0.01 g/L ~ 100 g/Lが好ましく、0.1 g/L ~ 10 g/Lがより好ましい。濃度が0.01 g/L未満では、表面処理の効果が弱まり、接着性向上効果が十分でなくなるおそれがある。一方、濃度が100 g/Lを超えると、複素環式化合物が溶解しきれずに液中に固体で分散したり、あるいは、処理後の金属材料表面に凝集して析出したりして、接着上好ましくない影響を与える懸念がある。

20

## 【0033】

水溶液のpHは、4 ~ 10の範囲が好ましく、5 ~ 9.5の範囲がより好ましい。pHが4未満の場合、金属材料表面の酸化が進み、樹脂材料と一体化した後に金属材料表面が錆びるなどの懸念がある。一方、pHが10を超えると、金属材料表面が水酸化物となり複素環式化合物との相互作用の程度が弱くなって、得られる樹脂-金属複合材料において、金属材料と樹脂材料との間の接着力が低下する。

## 【0034】

水溶液の温度は、-5℃以上60℃以下が好ましく、0℃以上50℃以下がより好ましい。液温が-5℃未満では、水溶液が凍結する恐れがあり、一方、60℃を超えると、水分の蒸発による水溶液濃度の変化や液量の損失が問題となる場合がある。

30

## 【0035】

上記複素環式化合物の水溶液を用いて金属材料の表面を処理する方法としては、金属材料と水溶液とが接触するものであればよく、例えば、水溶液を入れた槽の中に金属材料を浸漬する、または、水溶液を含浸させたスポンジや綿、布などにより金属材料を拭くなどの手法が挙げられる。金属材料を水溶液に浸漬させて処理する場合、処理時間（浸漬時間）は0.2秒以上60秒未満が好ましく、0.5秒以上30秒以下が特に好ましい。浸漬時間が0.2秒未満では、処理が十分進まない懸念があり、60秒以上では、連続処理の場合に処理工程が長くなり、生産上好ましくない。また、水溶液には、必要に応じて、pH安定剤や界面活性剤、消泡剤などを適宜添加してもよい。

## 【0036】

40

本発明に用いる金属材料としては、具体的には、例えば、鉄、スチール（ステンレス鋼）、鉛、アルミニウム、銅、黄銅、青銅、モネル金属合金、ニッケル、亜鉛等の金属からなるものを挙げることができ、その表面に、例えば、亜鉛めっき、銅めっき、ブロンズめっき、ブラス（真鍮）めっき等のめっき層を有していてもよい。特には、めっき層として、ブロンズめっきまたはブラスめっき、中でもブラスめっきを有する金属材料の場合、緩衝液により表面が適度に活性化されて樹脂材料との接着性が向上するために、好ましい。なお、ブラスめっき中（内部）のCuとZnとの割合（Cu：Zn）は、通常、質量基準で60：40 ~ 70：30であるが、表面組成はバルク（内部）と異なり、Znリッチとなる傾向がある。本発明においては、上記緩衝液による処理を行うことで、Znリッチとなった金属材料の表面における、Cuの存在比率を高めることができる。ブラスめっき層

50

の層厚は、通常、100nm～300nmである。また、金属材料の形態としては、例えば、金属線材、金属板、金属チェーン等が挙げられる。

#### 【0037】

特に、汎用の補強用金属材料であるスチールワイヤ（鋼線材）は、一般に、鋼、すなわち、鉄を主成分（全質量に対する鉄の質量が50質量%を超える）とする線状の金属をいい、鉄のみで構成されていてもよいし、鉄以外の、例えば、亜鉛、銅、アルミニウム、スズ等の金属を含んでいてもよい。スチールワイヤは、線径が0.1mm～5.5mmであることが好ましく、0.15mm～5.26mmであることがより好ましい。ここで、スチールワイヤの線径とは、その軸線に対して垂直の断面形状における最長の長さをいう。スチールワイヤの軸線に対して垂直の断面形状は特に制限されず、楕円状、矩形状、三角形状、多角形状等であってもよいが、一般に、円状である。

10

#### 【0038】

なお、タイヤに用いられるスチールコードは、通常、表面にプラスチックが施され、乾式および湿式伸線加工を経て製造されたスチールワイヤの単線、または、かかるスチールワイヤを複数本で撚り合わせて形成された撚り線よりなる。

#### 【0039】

本発明において樹脂材料として用いる熱可塑性樹脂としては、カルボキシル基（-COOH）、水酸基（-OH）、アミノ基（-NH<sub>2</sub>）等の極性基を有するものであればよく、温度上昇と共に材料が軟化、流動し、冷却すると比較的硬く強度のある状態になる、いわゆる熱可塑性を有する樹脂であって、いわゆる熱可塑性エラストマーも含む。

20

#### 【0040】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ウレタン樹脂、ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）などのオレフィン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。また、熱可塑性エラストマーとしては、例えば、JISK 6418に規定されるアミド系熱可塑性エラストマー（TPA）、エステル系熱可塑性エラストマー（TPC）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）、スチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）、ウレタン系熱可塑性エラストマー（TPU）、熱可塑性ゴム架橋体（TPV）、またはその他の熱可塑性エラストマー（TPZ）等が挙げられる。本発明においては、これらの樹脂材料に極性基を導入したもののうちから、いずれか1種のみを用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。特に、極性基としてマレイン酸基を有する無水マレイン酸変性ポリオレフィン、中でも、無水マレイン酸変性PPが、金属材料との間の接着性に優れるために、好ましい。無水マレイン酸変性PPの市販品としては、例えば、三菱化学（株）製のモディック、三井化学（株）製のアドマー等を挙げるができる。

30

#### 【0041】

樹脂材料中には、必要に応じて、無機フィラー、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の汎用の添加材を添加してもよく、これら添加材の樹脂材料中の含有量は、金属材料表面に付与する樹脂材料の層の全質量に対して20質量%以下とする。

#### 【0042】

本発明の樹脂-金属複合材料は、上記表面処理された金属材料の表面のうちの少なくとも一部が、上記樹脂材料により被覆されてなるものであり、これにより、従来と比較して樹脂材料と金属材料との間の高い接着性を有するものである。本発明の樹脂-金属複合材料は、樹脂材料よりなり、金属材料により補強されてなる各種樹脂製品ないし樹脂製部材に適用することができ、優れた耐久性を発揮できる。具体的には例えば、樹脂材料を用いて製造されるタイヤ、ベルト、ホース等に好適に適用することができ、特に、安全上高い耐久性が要求される樹脂タイヤに適用した際に有用である。

40

#### 【0043】

本発明の複合材料を得る方法としては、上記樹脂材料を溶融させて、上記表面処理された金属材料の表面の少なくとも一部を被覆することで樹脂材料と金属材料とを一体化することができるものであれば、いかなる手法を用いるものであってもよく、特に制限はない。具体的には例えば、上記金属材料の表面に溶融させた樹脂材料を塗布する方法や、上記

50

金属材料を配置した金型内に、溶融させた樹脂材料を流し込み冷却する射出成形による方法、上記金属材料を圧縮成型金型内にセットして樹脂材料を流し込む方法等を用いることができる。

#### 【0044】

本発明の複合材料において、金属材料を被覆する樹脂材料の厚みについては、特に制限はなく、複合材料を適用する樹脂製品や適用部位等に応じて適宜選定することができる。例えば、金属材料の表面に層厚0.1mm～5.0mm程度の樹脂材料層を形成して複合材料としてもよく、また、金属材料を、樹脂材料よりなる製品の一部に直接埋設して、複合化してもよい。

#### 【0045】

図1(a)は、本発明の樹脂タイヤの一例の、一部を断面で示す切欠斜視図、(b)は、タイヤをリムに嵌合させた状態のビード部近傍における、一部を断面で示す切欠斜視図である。図示するように、タイヤ10は、従来一般のゴム製の空気入りタイヤと略同様の断面形状を呈し、少なくともサイド部からクラウン部にかけて、樹脂材料からなる環状の骨格体を備えている。

#### 【0046】

図示するタイヤ10は、リム20のビードシート部21およびリムフランジ22に接触する左右一対のビード部11と、ビード部11からタイヤ径方向外側に延びるサイドウォール部12と、両サイドウォール部12間に連なるクラウン部13とからなる環状の骨格体である、樹脂材料よりなるタイヤケース1を備えている。また、クラウン部13のタイヤ半径方向外側には、タイヤケース1の外周に、タイヤ周方向に螺旋状に巻回された補強部材よりなるクラウン部補強層2が設けられて、クラウン部13の周方向剛性を補強している。さらにその外周には、トレッドゴム層3が配置されている。さらにまた、ビード部11には、従来一般の空気入りタイヤと同様の、補強コードからなる円環状のビードコア4が埋設されている。

#### 【0047】

本発明においては、クラウン部13のタイヤ半径方向外側に配置されるクラウン部補強層2の補強部材に、上記本発明の複合材料を適用することで、タイヤの骨格をなす樹脂材料と補強材である金属材料との間の接着性を向上することができるので、従来と比較して耐久性に優れた樹脂タイヤを得ることができる。なお、複合材料に用いる樹脂材料と、樹脂タイヤの骨格部分に用いる樹脂材料とは、同じものを用いてもよく、また、異なるものを用いてもよい。また、クラウン部補強層2の補強部材は、全体がクラウン部13に埋設されていてもよく、一部がクラウン部13に埋設されていてもよいが、補強部材全体がクラウン部13に埋設されていることが最も好ましい。補強部材は、金属線材を樹脂材料により被覆した補強コードよりなるものであってもよく、また、金属線材を樹脂材料により被覆したシート形状の補強材よりなるものであってもよい。

#### 【0048】

タイヤケース1は、片側のビード部11およびサイドウォール部12と、半幅のクラウン部13とが一体としてモールド等で成形された、同一形状の円環状のタイヤ半体1Aを、一対にて互いに向かい合わせてタイヤ赤道面で接合することにより、形成することができる。タイヤケース1としては、このように2つの部材を接合して形成するものに限られず、3つの部材を接合して形成するものであってもよく、または、一対のビード部11およびサイドウォール部12と、両サイドウォール部間に跨るクラウン部13とを、一体にて成形したものであってもよい。また、タイヤケースを、ビード部のタイヤ半径方向内側の端部同士がタイヤ軸方向内側に延びて接続された、完全なチューブ形状に形成してもよい。なお、タイヤケースを複数の部材の接合により形成する際の接合部の接合方法としては、溶融樹脂を用いた溶接法または熱板溶着法を用いることができる。この際に用いる溶融樹脂は、タイヤケースを構成する樹脂材料と同一の種類のものであっても、異なる種類のものであってもよい。タイヤ半体1Aないしタイヤケース1は、例えば、ビードコア4とクラウン部補強層2を構成する補強部材とを、同じ金型内に配置して、溶融させた樹脂

10

20

30

40

50

材料Rを用いて射出成形することにより、製造することができる。

#### 【0049】

タイヤケース1を構成する樹脂材料としては、ゴム様の弾性を有する熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー（TPE）等を用いることができ、走行時に必要とされる弾性や製造時の成形性等を考慮すると、熱可塑性エラストマーを用いることが好ましい。熱可塑性樹脂および熱可塑性エラストマーとしては、上記複合材料に用いる樹脂材料について挙げたのと同じものを用いることができ、中でも、TPA、TPC、TPO、TPU、TPVが好ましい。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。タイヤケース1は、全体を単一の樹脂材料で形成してもよく、従来一般のゴム製の空気入りタイヤと同様に、タイヤケース1の各部位毎（ビード部11、サイドウォール部12、クラウン部13等）に、異なる特性を有する樹脂材料を用いてもよい。また、タイヤケース1は、各部位に補強材、例えば、高分子材料や金属製の繊維、コード、不織布、織布等を埋設配置して、補強することもできる。

10

#### 【0050】

タイヤケース1を構成する樹脂材料としては、ISO75-2またはD648規格に準拠する0.45MPaでの荷重撓み温度が60℃以上、特には85～130℃であることが好ましい。さらに、上記樹脂材料としては、引張降伏点強さが10MPa以上、特には15～50MPaであって、引張降伏点伸びが10%以上、特には15～35%であることが好ましい。さらにまた、上記樹脂材料としては、破断伸びが50%以上、特には100～600%であって、K7206 A法に準拠するビカット軟化点が130℃以上、特には150～300℃であることが好ましい。

20

#### 【0051】

図示するタイヤにおいては、ビード部11には、ビード部11の剛性を確保してリムとの嵌合性を高めるために、従来一般の空気入りタイヤと同様の、樹脂または金属よりなる円環状のビードコア4が埋設されている。ビードコア4を構成する金属材料としてはスチールコードを挙げることができ、樹脂材料としては、各種有機繊維コードを用いることができる。ビードコア4をスチールコード等の金属材料により構成する場合には、ビードコア4についても、本発明の複合材料を適用することができる。なお、ビード部11の剛性が確保され、リム20との嵌合に問題がなければ、ビードコア4は省略することもできる。

30

#### 【0052】

また、ビード部11におけるリム20との接触部分、少なくともリム20のリムフランジ22と接触する部分には、エアシールおよびリムずれ防止の目的で、タイヤケース1を構成する樹脂材料よりも軟質である材料、例えば、弾性を有しシール性（気密性）に優れたゴムからなる、円環状のシール部材5が配設されていることが好ましい。このシール部材5は、ビードシートと接触する部分についても形成することができる。シール部材5を形成するゴムとしては、従来一般のゴム製の空気入りタイヤのビード部外面に用いられているゴムと同種のゴムを用いることが好ましい。なお、タイヤケース1を構成する樹脂材料のみでリム20との間のシール性が確保できるものであれば、シール部材5は省略することもできる。また、シール部材5には、サイドウォール部12を構成する樹脂材料よりもシール性に優れた他の種類の樹脂材料を用いてもよい。

40

#### 【0053】

クラウン部補強層2の外周側の踏面部に配置されるトレッドゴム層3としては、タイヤケース1を形成する樹脂材料よりも耐摩耗性に優れたゴムからなるものとするのが好ましい。かかるゴムとしては、従来のゴム製の空気入りタイヤのトレッドゴムに用いられているゴムと同種のゴムを用いることができる。また、トレッドゴム層3に代えて、タイヤケース1を形成する樹脂材料よりも耐摩耗性に優れた他の種類の樹脂材料で形成したトレッドを用いてもよい。さらに、トレッドゴム層3の表面には、従来のゴム製の空気入りタイヤと同様に、路面との接地面に複数の溝から構成されるトレッドパターンを適宜形成す

50

ることができる。

【実施例】

【0054】

以下、本発明を、実施例を用いてより詳細に説明する。

金属材料としては、ブラスめっきされたスチールコード（線径1.1mm，めっき比率（バルク）Cu：Zn＝63：37）を用いた。このブラスめっきスチールコードの表面組成は、Znリッチであった。各実施例および比較例のスチールコードの表面における、銅および亜鉛の総量に占める銅の存在比率（ $\text{Cu} / (\text{Cu} + \text{Zn}) \times 100$ ）は、処理後においてそれぞれ下記表中に示す値となるよう調整した。樹脂材料としては、無水マレイン酸変性PP（モディックP555，三菱化学（株）製）および無変性PP（プライムポリマー社製J700GP）を用いた。

10

【0055】

<実施例1>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液（0.1mol/L，pH6.4，液温25℃）中に、浸漬時間12秒にて浸漬して、表面処理を行った。

【0056】

<実施例2>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液（0.1mol/L，pH6.4，液温25℃）中に、浸漬時間12秒にて浸漬して、表面処理を行った。その後、表面処理された金属材料を、1，2，3-トリアゾール水溶液（2g/L，pH＝6.0，液温25℃）中に、浸漬時間6秒にて浸漬して、表面処理を行った。

20

【0057】

<実施例3>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液（0.1mol/L，pH6.4，液温25℃）中に、浸漬時間12秒にて浸漬して、表面処理を行った。その後、表面処理された金属材料を、4-アミノ-1，2，4-トリアゾール水溶液（2g/L，pH＝6.2，液温25℃）中に、浸漬時間6秒にて浸漬して、表面処理を行った。

【0058】

<実施例4>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液（0.1mol/L，pH6.2，液温25℃）中に、浸漬時間12秒にて浸漬して、表面処理を行った。その後、表面処理された金属材料を、1，2，4-トリアゾール水溶液（2g/L，pH＝6.0，液温25℃）中に、浸漬時間6秒にて浸漬して、表面処理を行った。

30

【0059】

<比較例1>

金属材料に、表面処理を施さなかった。

【0060】

<比較例2>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液（0.1mol/L，pH4.9，液温25℃）中に、浸漬時間12秒にて浸漬して、表面処理を行った。

40

【0061】

<比較例3>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液（0.1mol/L，pH7.3，液温25℃）中に、浸漬時間12秒にて浸漬して、表面処理を行った。

【0062】

<比較例4>

金属材料を、4-アミノ-1，2，4-トリアゾール水溶液（2g/L，pH＝6.2，液温25℃）中に、浸漬時間6秒にて浸漬して、表面処理を行った。

【0063】

<比較例5>

50

金属材料として、無水マレイン酸変性 P P に代えて P P を、実施例 3 と同様に表面処理した。

【0064】

<実施例 5>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液 (0.1 mol/L, pH 7.2, 液温 25℃) 中に、浸漬時間 12 秒にて浸漬して、表面処理を行った。その後、表面処理された金属材料を、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール水溶液 (2 g/L, pH=6.2, 液温 25℃) 中に、浸漬時間 6 秒にて浸漬して、表面処理を行った。

【0065】

<実施例 6>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液 (0.1 mol/L, pH 5.0, 液温 25℃) 中に、浸漬時間 12 秒にて浸漬して、表面処理を行った。その後、表面処理された金属材料を、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール水溶液 (2 g/L, pH=6.2, 液温 25℃) 中に、浸漬時間 6 秒にて浸漬して、表面処理を行った。

【0066】

<比較例 6, 7>

金属材料を、下記表中の条件に従い、それぞれ実施例 5, 6 と同様に表面処理した。

【0067】

<実施例 7>

金属材料を、下記表中の条件に従い、実施例 6 と同様に表面処理した。

【0068】

<実施例 8>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液 (0.1 mol/L, pH 6.8, 液温 25℃) 中に、浸漬時間 12 秒にて浸漬して、表面処理を行った。その後、表面処理された金属材料を、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール水溶液 (2 g/L, pH=6.2, 液温 25℃) 中に、浸漬時間 6 秒にて浸漬して、表面処理を行った。

【0069】

<実施例 9>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液 (0.1 mol/L, pH 6.0, 液温 25℃) 中に、浸漬時間 12 秒にて浸漬して、表面処理を行った。その後、表面処理された金属材料を、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール水溶液 (2 g/L, pH=6.2, 液温 25℃) 中に、浸漬時間 6 秒にて浸漬して、表面処理を行った。

【0070】

<比較例 8>

金属材料を、酢酸ナトリウム緩衝液 (0.1 mol/L, pH 4.9, 液温 25℃) 中に、浸漬時間 12 秒にて浸漬して、表面処理を行った。その後、表面処理された金属材料を、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール水溶液 (2 g/L, pH=6.2, 液温 25℃) 中に、浸漬時間 6 秒にて浸漬して、表面処理を行った。

【0071】

<比較例 9>

金属材料を、下記表中の条件に従い、比較例 3 と同様に表面処理した。

【0072】

<接着力評価サンプルの作製方法>

各実施例および比較例で準備した金属材料としてのスチールコードを、ろうそく型のモールド内に保持した状態で、樹脂材料としての無水マレイン酸変性 P P を用いてインサート成型を行い、スチールコードを棒状の樹脂成形体の中心に接着させて、評価サンプルを作製した。得られた評価サンプルの断面は直径 10 mm の円状であり、樹脂材料と金属材料との接着長さは 20 mm とした。比較例 5 については、樹脂材料として P P を用いて評価サンプルを作製した。

【0073】

10

20

30

40

50

＜引抜力の測定方法＞

上記評価サンプルからスチールコードを引抜いて、接着力の強さを測定した。引抜速度は10mm/min、測定温度は25℃であった。その結果を、下記の表中に、引抜力の値、および、実施例1の引抜力を100とした指数値にて示す。

【0074】

＜接着耐久性の評価方法＞

上記評価サンプルを、相対湿度90%、温度70℃の恒温槽内に入れ、2週間経過後に取り出して、引抜力を再度測定した。得られた引抜力から、耐久評価前の引抜力に対する保持率を計算して、接着耐久性の指標とした。その結果を、下記の表中に、実施例1の保持率を100とした指数値にて示す。

【0075】

【表1】

|                                              |      | 実施例1        | 実施例2         | 実施例3             | 実施例4         | 比較例1        | 比較例2        | 比較例3        |
|----------------------------------------------|------|-------------|--------------|------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 被覆材料                                         |      | 無水マレイン酸変性PP | 無水マレイン酸変性PP  | 無水マレイン酸変性PP      | 無水マレイン酸変性PP  | 無水マレイン酸変性PP | 無水マレイン酸変性PP | 無水マレイン酸変性PP |
| 緩衝液による処理の有無                                  |      | あり          | あり           | あり               | あり           | なし          | あり          | あり          |
| pH                                           |      | 6.4         | 6.4          | 6.4              | 6.2          | —           | 4.9         | 7.3         |
| めっき比率(表面)* <sup>1</sup><br>(Cu/Cu+Zn)×100(%) |      | 74          | 74           | 74               | 72           | 26          | 88          | 28          |
| 複素環式化合物による処理の有無                              |      | なし          | あり           | あり               | あり           | なし          | なし          | なし          |
| トリアゾールの種類                                    |      | —           | 1,2,3-トリアゾール | 4アミノ1,2,4-トリアゾール | 1,2,4-トリアゾール | —           | —           | —           |
| 引抜力                                          | (kN) | 0.76        | 0.87         | 0.94             | 0.78         | 0.68        | 0.79        | 0.67        |
|                                              | (指数) | 100         | 114          | 124              | 103          | 89          | 104         | 88          |
| 接着耐久性(指数)                                    |      | 100         | 103          | 103              | 98           | 93          | 58          | 91          |
| 総合評価(指数)* <sup>2</sup>                       |      | 200         | 217          | 227              | 201          | 182         | 162         | 179         |

\*1) 表面比率はアルバック・ファイ社製 PHI5000を用いて、X線光電子分光法により測定した。

\*2) 引抜力の指数値と接着耐久性の指数値との合計であり、200以上を合格とする。

【0076】

10

20

30

40

【表 2】

|                                                 |      | 比較例 4                       | 比較例 5                       | 実施例 5                       | 実施例 6                       | 比較例 6                       | 比較例 7                       |
|-------------------------------------------------|------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 被覆材料                                            |      | 無水マレイン酸 PP                  | PP                          | 無水マレイン酸 PP                  | 無水マレイン酸 PP                  | 無水マレイン酸 PP                  | 無水マレイン酸 PP                  |
| 緩衝液による処理の有無                                     |      | なし                          | あり                          | あり                          | あり                          | あり                          | あり                          |
| pH                                              |      | —                           | 6.4                         | 7.2                         | 5                           | 7.2                         | 5                           |
| めっき比率(表面) <sup>*1</sup><br>(Cu/Cu+Zn) × 100 (%) |      | 26                          | 74                          | 60                          | 95                          | 50                          | 96                          |
| 複素環式化合物による処理の有無                                 |      | あり                          | あり                          | あり                          | あり                          | あり                          | あり                          |
| トリアゾールの種類                                       |      | 4 アミノ<br>1, 2, 4-ト<br>リアゾール | 4 アミノ<br>1, 2, 4-ト<br>リアゾール | 4 アミノ<br>1, 2, 4-ト<br>リアゾール | 4 アミノ<br>1, 2, 4-ト<br>リアゾール | 4 アミノ<br>1, 2, 4-ト<br>リアゾール | 4 アミノ<br>1, 2, 4-ト<br>リアゾール |
| 引抜力                                             | (kN) | 0.69                        | 0.25                        | 0.78                        | 1.05                        | 0.65                        | 0.82                        |
|                                                 | (指数) | 91                          | 33                          | 103                         | 138                         | 86                          | 108                         |
| 接着耐久性 (指数)                                      |      | 99                          | 100                         | 120                         | 100                         | 80                          | 50                          |
| 総合評価(指数) <sup>*2</sup>                          |      | 190                         | 133                         | 223                         | 238                         | 166                         | 158                         |

【 0 0 7 7 】

【表 3】

|                                                 |      | 実施例 7                        | 実施例 8                        | 実施例 9                        | 比較例 8                        | 比較例 9          |
|-------------------------------------------------|------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------|
| 被覆材料                                            |      | 無水マレイン<br>酸 PP               | 無水マレイン<br>酸 PP               | 無水マレイン<br>酸 PP               | 無水マレイン<br>酸 PP               | 無水マレイン<br>酸 PP |
| 緩衝液による<br>処理の有無                                 |      | あり                           | あり                           | あり                           | あり                           | あり             |
| pH                                              |      | 5                            | 6.8                          | 6                            | 4.9                          | 7.3            |
| めっき比率(表面)* <sup>1</sup><br>(Cu/Cu+Zn) × 100 (%) |      | 85                           | 80                           | 70                           | 88                           | 88             |
| 複素環式化合物<br>による処理の有無                             |      | あり                           | あり                           | あり                           | あり                           | なし             |
| トリアゾールの種類                                       |      | 4 アミノ-<br>1, 2, 4-ト<br>リアゾール | 4 アミノ-<br>1, 2, 4-ト<br>リアゾール | 4 アミノ-<br>1, 2, 4-ト<br>リアゾール | 4 アミノ-<br>1, 2, 4-ト<br>リアゾール | —              |
| 引拔力                                             | (kN) | 0.98                         | 0.82                         | 0.97                         | 0.8                          | 0.67           |
|                                                 | (指数) | 129                          | 108                          | 128                          | 105                          | 88             |
| 接着耐久性(指数)                                       |      | 105                          | 110                          | 110                          | 70                           | 91             |
| 総合評価(指数)* <sup>2</sup>                          |      | 234                          | 218                          | 238                          | 175                          | 179            |

## 【0078】

上記表中に示すように、金属材料を、所定の緩衝液を用いて表面処理を行った後に樹脂材料で被覆して得られた各実施例の複合材料では、かかる表面処理を行わずに樹脂材料で被覆して得られた比較例 1 の複合材料と比較して、引拔力が大幅に向上していることが確認された。また、緩衝液による処理後にさらに、金属材料に対し、複素環式化合物を用いた処理を行った実施例 2～9 の複合材料においては、同じ金属材料および樹脂材料の組合せにおいて複素環式化合物を用いた処理を行わなかった実施例 1 の複合材料と比較して、相乗的に引拔力が向上することが確認された。

## 【0079】

これに対し、pH が低い緩衝液を用いた比較例 2 では、引拔力は向上したものの、表面処理を行わなかった比較例 1 よりも接着耐久性が大幅に低下した。また、pH が高い緩衝液を用いた比較例 3 では、引拔力および接着耐久性のいずれについても、表面処理を行わなかった比較例 1 より低下した。さらに、緩衝液で処理せずに複素環式化合物による処理のみを行った比較例 4 は、総合評価としては比較例 1～3 よりも良好であったが、引き抜き力が不十分であった。さらにまた、比較例 5 では、樹脂材料が極性基を有しないために、引拔力が大幅に悪化した。さらにまた、比較例 6 では、銅の存在比率が小さすぎるために、引拔力および接着耐久性のいずれについても悪化しており、比較例 7 では、銅の存在比率が大きすぎるために、接着耐久性が大幅に悪化した。さらにまた、pH が低い緩衝液を用いた比較例 8 では、引拔力は向上したものの、接着耐久性が大幅に低下した。さらにまた、pH が高い緩衝液を用いた比較例 9 では、引拔力および接着耐久性のいずれについても低下しており、複素環式化合物を用いた場合も引拔力の向上は見られなかった。

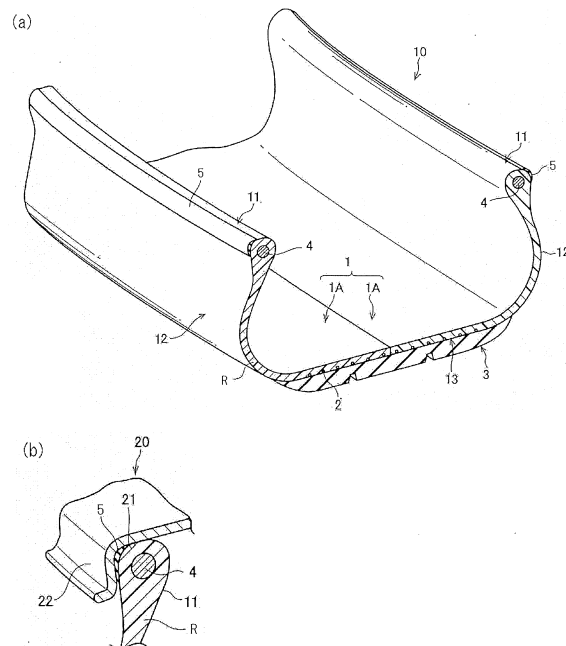
## 【符号の説明】

## 【0080】

- 1 タイヤケース
- 1 A タイヤ半体
- 2 クラウン部補強層
- 3 トレッドゴム層
- 4 ビードコア
- 5 シール部材
- 10 タイヤ
- 11 ビード部
- 12 サイドウォール部
- 13 クラウン部
- 20 リム
- 21 ビードシート部
- 22 リムフランジ

10

## 【図1】



フロントページの続き

|                |             |                  |         |      |   |
|----------------|-------------|------------------|---------|------|---|
| (51)Int.Cl.    |             |                  | F I     |      |   |
| <b>B 6 0 C</b> | <b>9/00</b> | <b>(2006.01)</b> | B 6 0 C | 9/00 | K |
| <b>D 0 7 B</b> | <b>1/06</b> | <b>(2006.01)</b> | D 0 7 B | 1/06 | A |
| <b>C 2 3 G</b> | <b>1/24</b> | <b>(2006.01)</b> | C 2 3 G | 1/24 |   |

- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 1 2 6 8 4 (J P, A)  
 特開 2 0 1 3 - 1 8 0 6 2 0 (J P, A)  
 特開昭 6 0 - 2 1 8 4 8 5 (J P, A)  
 特開 2 0 1 3 - 0 8 2 3 1 0 (J P, A)  
 特開 2 0 1 3 - 0 8 2 3 1 1 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
 B 6 0 C 1 / 0 0 - 1 9 / 1 2  
 D 0 7 B 1 / 0 0 - 9 / 0 0  
 C 2 3 G 1 / 0 0 - 5 / 0 6