

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4843032号
(P4843032)

(45) 発行日 平成23年12月21日 (2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日 (2011.10.14)

(51) Int. Cl. F I
B 2 9 C 47/02 (2006.01) B 2 9 C 47/02
D O 2 G 3/28 (2006.01) D O 2 G 3/28
D O 6 M 15/693 (2006.01) D O 6 M 15/693
D O 6 M 15/00 (2006.01) D O 6 M 15/72
D O 6 M 15/227 (2006.01) D O 6 M 15/227

請求項の数 10 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-514458 (P2008-514458)
(86) (22) 出願日 平成19年4月27日 (2007.4.27)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2007/059237
(87) 国際公開番号 W02007/129624
(87) 国際公開日 平成19年11月15日 (2007.11.15)
審査請求日 平成21年10月22日 (2009.10.22)
(31) 優先権主張番号 特願2006-127867 (P2006-127867)
(32) 優先日 平成18年5月1日 (2006.5.1)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004008
日本板硝子株式会社
東京都港区三田三丁目5番27号
(74) 代理人 100107641
弁理士 鎌田 耕一
(74) 代理人 100143236
弁理士 間中 恵子
(72) 発明者 今西 秀樹
東京都港区三田三丁目5番27号 日本板
硝子株式会社内

審査官 原田 隆興

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 補強用コードおよびその製造方法、並びに、その補強用コードを用いた製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の補強用繊維を含む補強用繊維束と、前記補強用繊維束の表面に設けられた被覆層とを含む補強用コードを製造する方法であって、

前記補強用繊維の表面に下地被覆層を形成する工程と、

ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種を含む材料を押出して、押出された前記材料を、前記下地被覆層が形成された前記補強用繊維を含む前記補強用繊維束の表面に付着させることによって、前記被覆層を形成する工程と、を含み、

前記下地被覆層がゴムラテックスを含む繊維処理剤を用いて形成されており、前記ゴムラテックスが、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン3元共重合ラテックス、ブタジエンラテックス、ブタジエン・スチレン共重合体ラテックス、ジカルボキシル化ブタジエン・スチレン共重合体ラテックス、エチレンプロピレンラテックス、クロルスルホン化ポリエチレンラテックス、フッ素ゴムラテックス、アクリルゴムラテックスおよび水素化ニトリルゴムラテックスから選ばれる少なくとも1種である、補強用コードの製造方法。

【請求項 2】

前記材料が前記ポリエステル系熱可塑性エラストマーを含む、請求項1に記載の補強用コードの製造方法。

【請求項 3】

前記材料が前記ポリエステル系熱可塑性エラストマーを50質量%以上含む、請求項2

10

20

に記載の補強用コードの製造方法。

【請求項 4】

前記被覆層を形成する工程よりも前に、

前記補強用繊維に撚りをかけて前記補強用繊維束を形成する工程をさらに含む請求項 1 に記載の補強用コードの製造方法。

【請求項 6】

前記下地被覆層を形成する工程よりも後で、かつ、前記被覆層を形成する工程よりも前に、

前記下地被覆層が形成された前記補強用繊維に撚りをかけて前記補強用繊維束を形成する工程をさらに含む請求項 1 に記載の補強用コードの製造方法。

10

【請求項 8】

前記被覆層を形成する工程よりも後に、

前記被覆層上に、ゴムを含む材料を用いてオーバーコート層を形成する工程をさらに含む請求項 1 に記載の補強用コードの製造方法。

【請求項 9】

前記ゴムが、クロロスルホン化ポリエチレンを主成分として含む請求項 8 に記載の補強用コードの製造方法。

【請求項 10】

請求項 1～4、6、8 および 9 の何れか 1 項に記載の方法で製造された補強用コード。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の補強用コードを補強材として含む製品。

20

【請求項 12】

歯付きベルトである請求項 11 に記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、補強用コードおよびその製造方法と、その補強用コードで補強された製品とに関し、特に、ゴム用の補強用コードおよびその製造方法とその補強用コードで補強されたゴム製品とに関する。

【背景技術】

30

【0002】

歯付きゴムベルトなどの製品について、その強度や耐久性を向上させるために、ガラス繊維や化学繊維などを補強用繊維としてマトリックス内に埋設することが、広く行われている。しかし、これらの製品を長期にわたって使用していると、補強用繊維が屈曲のために疲労して、強度が低下したりする。また、水分や油分が製品内部に浸入することによって、補強用繊維を被覆している層（被覆層）が膨潤し、繊維束の撚りが解れ、強度の低下を早めるなどの問題があることも知られている。

【0003】

そこで、補強用繊維において、製品の耐屈曲性を改善するため、および、水や油の浸入に対する特性の変化が小さくなるように、種々の工夫がなされている。例えば、特開 2003-253568 号公報および特開 2003-268678 号公報には、水や油に対して特性の変化が小さいラテックス処理剤をガラス繊維に含浸させることによって、補強用コードの水や油の浸入に対する特性の変化を改善する技術が開示されている。

40

【0004】

また、特開平 11-217739 号公報には、ラテックスを含浸させたガラス繊維を数本束ねて乾燥させ、撚りをかけた後に、必要に応じてさらにその上にラテックスを含有する水性の繊維処理剤を塗布して被覆層を形成することによって、耐屈曲性と耐水・耐油性との両方を改善する技術が開示されている。

【0005】

しかし、上記のように、繊維を処理剤に浸漬したり、繊維に処理剤を塗布したりする方

50

法で形成された被覆層は、製法に起因する微細な孔を含みやすいため、水や油の浸入を完全に防ぐことが困難であった。したがって、上記の方法で形成された補強用コードを用いて、歯付きベルトなどの製品の耐久性をさらに向上させることが困難であった。

【0006】

さらに、上記の方法で製造された補強用コードで補強されたゴムベルトを強く屈曲すると、補強用コードにかかる曲げ応力によって補強用繊維の撚りが解れて、ベルトの破断強度を低下させてしまうこともあった。

【0007】

加えて、補強用コードで補強されたゴムベルトが、長期間、高温状態で使用されると、ラテックスを乾燥硬化させて形成されている被覆層は、徐々にその硬度が硬くなり、屈曲に弱くなってしまいうこともあった。

10

【0008】

このような問題に対し、例えば特開平11-13836号公報、特開2004-17378号公報および特開2004-316049号公報には、ゴム材料を押出機で押出して補強用繊維の表面上に付着させることによって、補強用繊維を被覆するゴム層を形成する技術が開示されている。このような方法で形成されたゴム層には微細な孔が存在しにくいため、水や油がゴム層の孔から補強用コードの内部に浸入して強度が低下してしまうことを防ぐことができる。

【0009】

しかし、上記のように、材料を押出すことによって補強用繊維の表面上にゴム層（被覆層）を形成する場合、十分な耐熱性や耐クリープ性（形状安定性）を有する被覆層が得られないため、長期間の実使用時に被覆層が損傷して水や油がコード内部に浸入してしまうという問題があった。また、このような方法で被覆層（ゴム層）を形成する場合、均一で薄い層を形成することが困難であり、補強用コードの外形が大きくなってしまいう問題もあった。

20

【発明の開示】

【0010】

本発明は、以上のような問題点に着目してなされたものであり、補強用コード内部への水や油の浸入を抑えて良好な耐水性・耐油性を実現でき、かつ、屈曲によって繊維の撚りが解けることを防いで良好な耐屈曲性を実現できる補強用コードとその製造方法とを提供し、さらに、その補強用コードを補強材として用いた製品を提供することを目的とする。

30

【0011】

本発明の補強用コードの製造方法は、複数の補強用繊維を含む補強用繊維束と、前記補強用繊維束の表面に設けられた被覆層とを含む補強用コードを製造する方法であって、ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種を含む材料を押出して、押出された前記材料を前記補強用繊維束の表面に付着させることによって前記被覆層を形成する工程を含んでいる。なお、本明細書では、被覆層を形成する際に、材料を押出して補強用繊維束の表面に付着させる方法を、押出成形ということがある。

【0012】

本発明の補強用コードは、上記した本発明の製造方法を用いて製造されている。

40

【0013】

本発明の製品は、上記した本発明の補強用コードを補強材として含んでいる。

【0014】

本発明の補強用コードおよび本発明の製造方法で得られる補強用コード（以下、本発明によって得られる補強用コードという場合がある。）には、押出成形によって、ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種を含む被覆層が形成されている。被覆層をこのように形成することによって、長期使用中でも被覆層の変形や損傷が生じにくくなるため、微細な孔やクラックの発生による油や水の浸入を防いで良好な耐水性および耐油性を実現できる。したがって、この補

50

強用コードを用いた本発明の製品についても、耐水性および耐油性を飛躍的に向上させることができる。

【0015】

また、本発明によって得られる補強用コードでは、押出成形によって被覆層を形成する際に熱可塑性エラストマーを用いているので、ゴムを用いる場合と比較して、薄くて均一な厚みの膜を作製できる。したがって、本発明によれば、補強用コードの外形を細く仕上げるができるという効果も得られる。なお、現在の技術では、ゴム材料を用いて、薄く均一な厚みの膜を押出成形することは困難である。一般的に、ゴム材料を用いた場合に、現実的に形成可能な厚みの最小値は0.3mm程度である。これに対し、熱可塑性エラストマーを用いた場合は、0.1mm程度まで薄くできる。

10

【0016】

また、本発明によって得られる補強用コードでは、押出成形によって形成された被覆層によって、長期使用後でもその内部の補強用繊維束が強固に結束されている。このため、厳しい条件の屈曲に対しても補強用繊維束の撚りが解けにくく、良好な耐屈曲性を実現できる。したがって、この補強用コードを用いた本発明の製品についても、耐屈曲性を飛躍的に向上させることができる。

【0017】

また、本発明によって得られる補強用コードは、十分な耐油性および耐水性を備えているので、耐油性および耐水性に優れた材料を用いて下地被覆層を形成する必要がない。したがって、被覆層の下層に下地被覆層を形成する場合であっても、コストの安い材料（例えばラテックスや樹脂の水溶物）を選択できるため、補強用コードの製造コストを低減することも可能となる。

20

【0018】

以上のように、本発明によって得られる補強用コードは、耐屈曲性、耐水性および耐油性などの耐久性に優れている。したがって、この補強用コードを補強材として含む本発明の製品も、耐久性に優れるものとなる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の補強用コードの被覆層を形成する際に用いられる押出機の一例について、概略構成を示す模式図である。

30

【図2】図1に示した押出機のクロスヘッド部の一例を説明する断面模式図である。

【図3】本発明の補強用コードの実施例について、被覆層の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した図面代用写真である。

【図4A】本発明の補強用コードの一例の構成を示す断面模式図である。

【図4B】本発明の補強用コードを用いて補強された製品の一例である平ベルトの構成を示す断面模式図である。

【図5】屈曲試験装置を説明する模式図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

40

【0021】

本実施の形態の補強用コードの製造方法は、補強用繊維束の表面に、押出成形によって、ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種を含む被覆層を形成する工程を含んでいる。

【0022】

本実施の形態の補強用コードの製造方法は、被覆層を形成する工程よりも前に、補強用繊維に撚りをかけて補強用繊維束を形成する工程をさらに含んでもよい。

【0023】

また、本実施の形態の補強用コードの製造方法は、被覆層を形成する工程よりも前に、補強用繊維の表面に下地被覆層を形成する工程を含んでもよい。この場合、下地被覆

50

層を形成する工程よりも後で、かつ、被覆層を形成する工程よりも前に、下地被覆層が形成された補強用繊維に撚りをかけて補強用繊維束を形成する工程をさらに含んでもよい。下地被覆層を形成する場合、この下地被覆層はゴムラテックスを含む繊維処理剤を用いて形成することができる。ゴムラテックスとして、例えば、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン3元共重合ラテックス、ブタジエンラテックス、ブタジエン・スチレン共重合体ラテックス、ジカルボキシル化ブタジエン・スチレン共重合体ラテックス、エチレンプロピレンラテックス、クロルスルホン化ポリエチレンラテックス、フッ素ゴムラテックス、アクリルゴムラテックスおよび水素化ニトリルゴムラテックスから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0024】

10

本実施の形態の補強用コードの製造方法は、被覆層を形成する工程よりも後に、被覆層上に、ゴムを含む材料を用いてオーバーコート層を形成する工程をさらに含んでもよい。この場合、前記ゴムには、例えばクロロスルホン化ポリエチレンを主成分として含むゴムを用いることができる。なお、『クロロスルホン化ポリエチレンを主成分として含むゴム』とは、ゴム成分全体におけるクロロスルホン化ポリエチレンの含有率が50質量%以上であることをいう。

【0025】

以下、本実施の形態の補強用コードの製造方法について、より具体的に説明する。

【0026】

(補強用繊維および補強用繊維束)

20

本実施の形態の補強用コードの製造方法で用いられる補強用繊維は、製品を補強する機能があれば、その材質や形状を特に限定されるものではない。

【0027】

補強用繊維としては、例えば、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、アラミド(芳香族ポリアミド)などのポリアミド繊維、ポリアリレート繊維、ポリケトン繊維、カーボン繊維またはポリパラフェニレンベンゾオキサゾール(PBO)繊維などを利用することができる。これらのなかでも、寸法安定性、耐熱性、引張り強度等に優れるガラス繊維が好適に用いられる。例えば、高い耐久性が要求される歯付きベルトを補強するための補強用コードを作製する場合には、十分な強度を有するガラス繊維を用いることが好ましい。

30

【0028】

ガラス繊維におけるガラスの種類は、特に限定されるものではないが、一般的な無アルカリガラスよりも、引張り強度に優れる高強度ガラスが好ましい。

【0029】

なお、繊維の構成は特に限定されるものではないが、例えばガラス繊維の場合は、繊維の最小構成単位であるフィラメントの平均径が5~13 μm のものが好ましい。例えば、このフィラメント50~2000本を集束剤によって集束し、集束したものを1本または複数本を引き揃えて、補強用繊維を作製する。この補強用繊維を複数本引き揃えることによって、補強用繊維束を作製する。この補強用繊維束の表面に、押出成形によって被覆層を形成する。被覆層を形成する方法については、後述する。

40

【0030】

なお、例えば、上述の補強用繊維に下撚りをかけ、この下撚りしたものを複数本引き揃えて、下撚りの方向とは逆方向に上撚りをかけることによって、補強用繊維束を形成してもよい。

【0031】

なお、補強用繊維束の形成方法は上記の方法に限定されず、上撚りを行わないもの、下撚りと上撚りの方向を同一としたもの、あるいは、補強用繊維束の中心部分と外層部分とで材質の異なる繊維が用いられているもの、下撚りや上撚りの方向を変えたものなど、種々の構成を用いることができる。このように撚りを施して形成した補強用繊維束は、歯付きベルトの補強用コードなど、耐屈曲性が要求される製品の用途に適している。

50

【0032】

上述したように、本実施の形態における補強用繊維束は複数の補強用繊維を集束させて形成されているが、予め下地被覆層により表面が被覆された補強用繊維を形成しておき、この補強用繊維を用いて補強用繊維束を形成してもよい。下地被覆層の詳細については、後述する。

【0033】

(押出成形による被覆層の作製)

本実施の形態における補強用コードは、押出成形によって形成された被覆層を備えている。この被覆層は、耐屈曲性を向上させるために、柔軟（高弾性）であることが好ましい。したがって、常温において柔軟なエラストマー性を有する素材が好適に用いられる。なお、ここでいう『柔軟なエラストマー性』とは、例えば、ショアA硬度（JIS K 6253）で100以下、あるいは、ショアD硬度（JIS K 6253）で80以下の硬度を有することをいう。

10

【0034】

例えば長期使用中でも変形や損傷が生じにくく、かつ、成形性および膜厚制御性に優れているなどの理由から、本実施の形態における被覆層は、ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種を含む材料を用いて形成される。被覆層を形成するための材料は、ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種を20質量%以上含むことが好ましく、より好ましくは50質量%以上であり、100質量%、すなわちポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種のみから形成されていてもよい。ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーの中でも、被覆層を形成した後でさらにオーバーコート層を形成する工程や、補強用コードをマトリックスに埋め込む工程にて曝される温度域で、溶解あるいは発泡しないような材料を選択することが望ましい。また、被覆層にはマトリックスやオーバーコート層との接着力も求められるので、マトリックスやオーバーコート層に用いられる材料となじみのよい材料を被覆層に用いることがより望ましい。マトリックスやオーバーコート層に一般的に用いられる材料との接着性および他の特性がより優れていることから、被覆層は、ポリエステル系熱可塑性エラストマーを含む材料によって形成されることが好ましく、例えば50質量%以上のポリエステル系熱可塑性エラストマー含む材料を用いることが望ましい。

20

30

【0035】

ポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、東レ・デュポン（株）社製の「ハイトレル」や東洋紡績（株）社製の「ペルプレン」、大日本インキ化学工業（株）社製の「グリラックス」、帝人（株）社製の「ヌーベラン」などが挙げられる。フッ素樹脂系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、ダイキン工業（株）社製の「ダイエルサーモプラスチック」、住友スリーエム（株）社製の「THV」などが挙げられる。

【0036】

また、被覆層を形成するための材料には、その成形性や成形条件、あるいは成形後の特性を種々変化させる目的で、ガラス短繊維、カーボンブラック、シリカまたは種々の有機繊維を含ませてもよい。

40

【0037】

このように、ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種を含む材料で、かつ、押出成形によって形成された被覆層は、ラテックスを含浸させることによって形成される従来の被覆層に比べて、材質的により緻密である（微細な孔が存在しにくい。）。このため、本実施の形態の補強用コードでは、水や油等がその内部に侵入することを防ぐことができる。また、本実施の形態における被覆層は、材質的に強固であり、かつ、押出成形によって一体的に形成されているので、その内部にあるものを結束する力が強い。このため、内部の補強用繊維束の構造を保持する働きに優れている。この働きは、補強用繊維に撚りが施されている補強用コード

50

において顕著である。

【0038】

また、被覆層を形成するために、ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種を含む材料を選択することで、耐熱性や耐クリープ性（形状安定性）に優れた被覆層が形成され、長期使用に耐えうる補強用コードが作製できる。

【0039】

被覆層の厚さは特に限定されないが、例えば0.05～5.0mmの範囲で設定でき、特に細いコードが望まれる場合などは、コード全体径を細くしたい理由から0.05～1.0mmの範囲とすることが好ましい。

10

【0040】

次に、押出成形について説明する。

【0041】

本実施の形態では、上記に説明した被覆層の材料を押出機で押し出すことによって、この押出機に対して移動する補強用繊維束の表面に連続的に被覆層の材料を付着させて、被覆層を形成する。具体的には、例えば図1および図2に示すような押出機を用いて形成する。

【0042】

図1には、被覆層の形成に用いられる押出機の一例について、概略構成が示されている。なお、図1においてはハッチングを省略する。押出機1は、押出機構部11と、クロスヘッド部15とを含んでいる。押出機構部11は、シリンダ12と、スクリュウ13と、図示しないヒータなどによって構成される。被覆層を形成するための材料14は、図示しないホッパからシリンダ12内に供給され、ヒータによって加熱溶融されて、スクリュウ13の回転によって、クロスヘッド部15に送られる。送られた材料14は、クロスヘッド部15において、図示しない搬送機構によって押出機1のクロスヘッド部15に対して一方向に移動する補強用繊維束21の表面上に押し出されて、被覆層が形成される。こうして、補強用コード2が製造される。

20

【0043】

図2にクロスヘッド部15の一例の断面拡大図を示す。図2において、クロスヘッド部15は、ダイス16、17と、ランド部を有する芯金18とによって構成されている。ダイス16、17と芯金18との間の空間に、溶融された材料14が押出機構部によって送られてくる。そして、この材料14が補強用繊維束21の表面上に押し出されることによって、被覆層22が形成されて補強用コード2を完成させる。なお、この例ではダイスが分割型となっているが、これには限定されない。また、図1および図2に示した押出機の構造は一例であるため、これに限定されず、材料を押し出して補強用繊維束の表面上に付着させることができる機構を備えた装置であれば、どのような構造のものでも使用可能である。

30

【0044】

（下地被覆層）

本実施の形態の補強用コードにおいては、より良好な耐屈曲性および強度などを実現するために、補強用繊維に予め下地被覆層を設けておくことが望ましい。

40

【0045】

下地被覆層は、例えば、上述したガラス繊維などの補強用繊維を、ゴムラテックスを含む繊維処理剤に浸漬し、その後乾燥させることによって形成できる。

【0046】

補強する製品に、特に強度や耐屈曲性が要求される場合には、補強用繊維に下地被覆層を設けることが好ましい。これは、下地被覆層を設けることにより、補強用繊維が互いに直接接触することがないため、補強用繊維の損傷を防いで補強用コードの強度や耐屈曲性を向上させることができるからである。

【0047】

50

この下地被覆層は、補強用繊維にゴムラテックスを含む水性の繊維処理剤（以下、水性処理剤という場合がある。）を塗布し、これを乾燥・硬化させることによって形成できる。以下に、下地被覆層について詳述する。

【0048】

本実施の形態の下地被覆層は、ゴムラテックスを主剤として含む水性処理剤を用いて形成できる。このゴムラテックスには、例えば、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン3元共重合ラテックス、ブタジエンラテックス、ブタジエン・スチレン共重合体ラテックス、ジカルボキシ化ブタジエン・スチレン共重合体ラテックス、エチレンプロピレンラテックス、クロルスルホン化ポリエチレンラテックス、フッ素ゴムラテックス、アクリルゴムラテックスおよび水素化ニトリルゴムラテックスから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。すなわち、水性処理剤に含まれるゴムラテックスは、上記に示した例のうち1種であってもよいし、複数種を含んでいてもよい。なお、『ゴムラテックスを主剤として含む』とは、繊維処理剤に対するゴムラテックスの含有率が、20質量%以上であることをいう。

10

【0049】

また、水性処理剤は、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、低分子ポリオレフィン樹脂の乳化物または水分散型レジンを含んでいてもよい。

【0050】

また、水性処理剤には、補強用繊維とラテックスとの接着性を向上させる目的で、レゾルシンーホルムアルデヒド縮合物を含ませてもよい。なお、本実施の形態では、水性処理剤がレゾルシンーホルムアルデヒド縮合物を含むことは必須ではない。これは、本実施の形態の補強用コードでは、押出成形により形成される被覆層によって補強用繊維の構造が保持されるからである。したがって、本実施の形態の補強用コードによれば、ホルムアルデヒドを用いずに製造することも可能となるため、環境への負荷を減らすことができる。

20

【0051】

さらに、水性処理剤には、カーボンブラックを含ませてもよい。安価な無機充填剤としてカーボンブラックを加えることにより、補強用コードの製造コストを抑えることができる。

【0052】

なお、水性処理剤には、カーボンブラック以外の無機充填剤や可塑剤、老化防止剤、金属酸化物や架橋剤または架橋助剤など、その他の構成成分を適宜含ませてもよい。無機充填剤としては、シリカ粒子を挙げることができる。

30

【0053】

水性処理剤が、レゾルシンーホルムアルデヒド縮合物とカーボンブラックとの両方を含んでいてもよい。

【0054】

水性処理剤は、下地被覆層の構成成分を水溶媒中に分散させた形態が好ましい。水溶媒であれば、取り扱い性がよく、構成成分の濃度管理が容易である。さらに、有機溶媒と比較して、環境負荷が格段に軽減されるからである。

40

【0055】

この水性処理剤における下地被覆層の構成成分の含有比率は、ゴムラテックスの質量を100としたときの固形分質量比で、レゾルシンーホルムアルデヒド縮合物は0～100の範囲が好ましい。水性繊維処理剤に含まれるレゾルシンーホルムアルデヒド縮合物が多すぎると、相対的にゴムラテックスが少なくなるため、下地被覆層の硬度が高くなりすぎ、結果的に製品の耐屈曲性が低下する。このため、レゾルシンーホルムアルデヒド縮合物の含有比率は、5～30の範囲がより好ましい。

【0056】

補強用繊維に水性処理剤を塗布して下地被覆層を形成する方法は、特に限定されるものではない。通常は、補強用繊維を水性処理剤の入った水槽中に浸漬し、これを引き上げた

50

後、乾燥炉によって水を除去することによって、下地被覆層を形成できる。また、水を除去するための乾燥条件も限定されるものではないが、例えば、80～320℃の雰囲気下に0.1～2分間曝露するとよい。

【0057】

下地被覆層の付着率について説明する。下地被覆層の付着率Rとは、乾燥後の補強用コードについて、ガラス繊維などの補強用繊維の質量に対して下地被覆層がどの程度付着しているかを示す質量百分率であり、次式で与えられる。

$$R(\%) = ((C1 - C0) / C1) \times 100$$

被覆前の補強用繊維の乾燥質量：C0、被覆後の補強用繊維の乾燥質量：C1

【0058】

下地被覆層の付着率は、10～30質量%が好ましく、さらには12～25質量%が好適である。この付着率が10質量%未満の場合は、補強用繊維束の表面全体を下地被覆層で覆うことが困難となる。

【0059】

一方、30質量%を超えると、下地被覆層の形成において、水性処理剤の液垂れが問題となり易い。さらには、下地被覆層が厚すぎて、補強用コードの中心部と周辺部とで特性が異なってしまう、などの問題が生じやすくなる。

【0060】

(オーバーコート層)

本実施の形態の補強用コードには、被覆層の上に、さらに、マトリックスとの接着力を向上させる目的で、オーバーコート層が設けられていてもよい。このオーバーコート層を形成するための処理剤は、例えば、ゴム、架橋剤、カーボンプラック、溶剤および接着剤などを含むことができる。この処理剤に含まれるゴムとしては、例えばクロロスルホン化ポリエチレンを主成分として含むものが好ましく用いられる。オーバーコート層の厚さは特に限定されないが、例えば5～100μmの範囲で設定できる。

【0061】

本実施の形態におけるオーバーコート層は、一般的な公知の方法を用いて形成できる。例えば、被覆層が形成された補強用コードの表面に処理剤を塗布し、これを乾燥させることによって、オーバーコート層を形成できる。補強用コード全体を被覆するオーバーコート層を形成するために、塗布と乾燥の工程を複数回繰り返してもよい。なお、上述したように、オーバーコート層は、補強用コードとマトリックスとの接着性を向上させるのに有効である。

【0062】

(補強用コードで補強された製品)

以上のようにして得られた本実施の形態の補強用コードをマトリックス内に埋め込むことにより、この補強用コードで補強された製品を製造できる。例えばゴムマトリックス内に補強用コードを埋め込むことによって、補強用コードで補強されたゴム製品を製造できる。なお、ベルト等の製品のマトリックス内に本実施の形態の補強用コードを埋め込んで配置する手段は、特に限定されるものではない。特に、歯付きベルトの補強材として用いる場合は、自動車用あるいはプリンタ用の歯付きベルトの製造で一般的に用いられている手段を用いて、補強用コードをマトリックス内に埋め込むことができる。このようにして得られる製品は、本実施の形態の補強用コードが埋め込まれているため、高い耐久性を有する。

【0063】

例えば補強する製品がベルトの場合、ベルトのマトリックスとしては、例えば、水素化ニトリルゴムとメタクリル酸亜鉛を微分散した水素化ニトリルゴムを主成分とするゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴムを主成分とするゴム、または、ポリウレタンなどの高分子材料が、好ましく適用できる。

【0064】

また、ベルトのマトリックスとして、被覆層の形成に用いたポリエステル系熱可塑性エ

10

20

30

40

50

ラストマーまたはフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーを用いた場合には、補強用コードにオーバーコート層が設けられていない場合でも、補強用コードとマトリックスとの間で十分な接着力を得ることができる。

【実施例】

【0065】

以下、実施例や比較例を用いて、本発明をさらに具体的に説明する。

【0066】

(実施例1)

実施例1では、ガラス繊維（Eガラス組成 平均径9 μm のフィラメントを200本集束）を3本引き揃えて、以下の表1に示す水性処理剤の入った水槽中に浸漬し、これを引き上げた後、150℃に設定した乾燥炉内で1分間乾燥させて下地被覆層を形成し、補強用繊維とした。

【0067】

【表1】

水性処理剤の組成	比率
H-NBR（固形分質量比40%）(*1)	100質量部
レゾルシン-ホルムアルデヒド縮合物	10質量部

(*1) 水素化ニトリルゴムラテックス（ZETPOL LATEX、日本ゼオン株式会社製）

【0068】

このガラス繊維を、8回/10cmの下撚りをかけ、この下撚りしたものを11本引き揃えて8回/10cmの上撚りをかけて、補強用繊維束とした。この補強用繊維束の質量に対して、下地被覆層の付着率は20質量%であった。

【0069】

次に、この補強用繊維束の表面に、図1に示した押出機により、ポリエステル系熱可塑性エラストマーである東レ・デュポン社製のハイトレル（Hytrell）（登録商標）7277を用いて厚さ0.1mm程度の被覆層を形成した。被覆層形成時の温度は220℃であった。

【0070】

図3に、押出成形によって被覆層を形成した本実施例の補強用コードの表面を、走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子株式会社製、JSM-T330A）にて、観察した結果を示した。撮影条件は加圧電圧20kVとした。図3より明らかなように、本発明の特徴である押出成形によって形成された被覆層の表面は、非常に滑らかであり、水や油の侵入を許すような微細な孔は認められなかった。なお、被覆層の厚みは、前述のとおり約0.1mmであり、コード外径は、被覆前の1.2mmに対して1.4mmとなった。

【0071】

さらに、この補強用コードに、オーバーコート層を形成した。クロロスルホン化ポリエチレン、イソシアネート、カーボンプラック、P-ニトロソベンゼン、キシレンおよびトルエンの混合物を塗布し、これを乾燥させることによって、オーバーコート層を形成した。本実施例では、塗布と乾燥の工程を2回繰り返してオーバーコート層を形成した。

【0072】

以上のようにして作製した本実施例の補強用コードの断面模式図を、図4Aに示す。本実施例の補強用コード2では、複数のフィラメントを束ねたガラス繊維20の表面に下地被覆層23が形成されており、このガラス繊維20に撚りをかけることによって補強用繊維束21が形成され、この補強用繊維束21の表面に被覆層22が形成されている。さらに、被覆層22の表面上にオーバーコート層24が形成されて、本実施例の補強用コード2となっている。なお、図4Aでは、外形線を見やすくするためにハッチングは施さなかった。

【0073】

10

20

30

40

50

つづいて、本実施例の補強用コードを用いて、平ベルトを作製した。以下の表 2 に示した組成のマトリックスに、本実施例の補強用コードをプレス成形の要領で埋め込み、幅 19 mm 厚み 5 mm の平ベルトに成形した。なお、ベルト部分長さは 300 mm とした。

【0074】

図 4 B には、本実施例で作製した平ベルト 3 の断面模式図が示されている。平ベルト 3 には、マトリックスであるゴム 31 の中に、補強用コード 2 が埋め込まれている。

【0075】

【表 2】

マトリックスの組成	比率
H-NBR (*2)	70 質量部
H-NBR/ZDMA (*3)	30 質量部
ZnO	10 質量部
ステアリン酸	1 質量部
カーボンブラック	30 質量部
トリオクチルトリメリテイト	5 質量部
硫黄	0.1 質量部
1, 3-ビス (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン	6 質量部

(*2) 水溶性水素化ニトリルゴム (ZETPOL 2020、日本ゼオン株式会社製)

(*3) 水溶性水素化ニトリルゴム/メタクリル酸亜鉛 (ZSC 2000L、日本ゼオン株式会社製)

【0076】

このようにして得た製品 (平ベルト) について、耐久性を評価した。具体的には、この平ベルトを、図 5 に示すような屈曲試験装置 5 にかけ、試験前後の平ベルトの引張り強度を求め、これらの強度より強度保持率を求めた。強度保持率は、次式により算出し、この指標にて製品の耐久性を評価した。また、引張り強度は、250 mm 長さの試料をチャックし、この試料を 50 mm/min の速度で長さ方向に引っ張って、コード (試料) が破断するまでの最大応力値を読み取ることによって測定した。

強度保持率 (%) = (試験後の引張り強度 / 試験前の引張り強度) × 100

【0077】

図 5 において、屈曲試験装置 5 は、まず、試験環境を作り出すヒーティングバス 50 を備えている。補強用コード 2 の一端は、リニアモーター 51 に接続され、順次プーリー 52, 52 に架けられている。平ベルト 3 は、ローラー 53 にて屈曲させられ、このローラー 53 の周辺は、ヒーティングバス 50 内に納められている。補強用コード 2 の他端は、順次プーリー 52, 52 に架けられ、重り 54 に接続されている。

【0078】

このようにして、リニアモーター 51 にて試験片を往復動させることによって、ローラー 53 に沿う平ベルト 3 について、繰り返し屈曲試験を行った。なお、ヒーティングバス 50 内は、液体 55 (ここでは、水または油) を入れて屈曲試験を行える構造となっている。

【0079】

屈曲試験の環境条件は、以下の耐熱試験、注水試験、注油試験の 3 種類とし、屈曲回数はいずれも 20000 回とした。

- ・耐熱試験：ヒーティングバス 50 に何も入れず空気とし、環境温度を 80 °C に設定した
- ・注水試験：ヒーティングバス 50 に水を入れて、常温とした
- ・注油試験：ヒーティングバス 50 に油を入れて、120 °C に設定した

【0080】

以上の結果を、以下に示す表 3 に併せて示した。

【0081】

10

20

30

40

50

また、本実施例の補強用コードを、96℃の温水に24時間浸漬して、吸水率を測定した結果も表3に示す。さらに、本実施例の補強用コードを、120℃の油に24時間浸漬して、吸油率を測定した結果も表3に併せて示す。なお、ここで示す吸水率および吸油率は、浸漬する前後の補強用コードの重量を測定し、浸漬前後の重量変化を浸漬する前の重量で割った百分率を求めることによって得られた値である。

【0082】

(実施例2)

実施例2の補強用コードは、実施例1における補強用コードにおいて下地被覆層を省略した(下地被覆層を設けない)構成とした。ただし、その他は実施例1の補強用コードと同様の構成とし、同様の方法で作製した。また、実施例2の補強用コードで補強される製品として、実施例1と同様の方法で平ベルトを製造した。

10

【0083】

実施例2の補強用コードを用いた平ベルトについて、実施例1の場合と同様に屈曲試験および浸漬試験を行った。以下の表3にその結果を示す。

【0084】

(比較例1~3)

比較例1の補強用コードは、実施例1における補強用コードにおいて被覆層を省略した(被覆層を設けない)構成とした。ただし、それ以外の構成は実施例1と同様の構成とし、同様の方法で作製した。

【0085】

比較例2の補強用コードは、被覆層の材料としてスチレン系熱可塑性エラストマーであるJSR社製TR1086を用いたが、それ以外の構成は実施例1と同様の構成とし、同様の方法で作製した。

20

【0086】

比較例3は、被覆層の材料としてポリウレタン系エラストマーである大日精化工業社製レザミンP-2060を用いたが、それ以外の構成は実施例1と同様の構成とし、同様の方法で作製した。

【0087】

比較例1~3の補強用コードで補強される製品として、実施例1と同様の方法で平ベルトを作製した。比較例1および2の補強用コードを用いた平ベルトについて、実施例1の場合と同様に屈曲試験および浸漬試験を行った。以下の表3にその結果を示す。

30

【0088】

【表 3】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
補強用 コードの 作製条件	下地被覆層	H-NBR+RF (*4)	なし	H-NBR+RF (*4)	H-NBR+RF (*4)	H-NBR+RF (*4)
	被覆層	Hytrel 7277	Hytrel 7277	なし	TR 1086	P - 2060
	オーバーコート層	あり	あり	あり	あり	あり
平ベルトの 強度保持率 (%)	耐熱試験	98	85	83	84	82
	注水試験	96	65	60	85	70
	注油試験	90	60	46	52	46
補強用コード の吸水・吸油率 (%)	水浸漬試験	3.9	3.9	12.7	3.9	4.1
	油浸漬試験	3.5	3.5	14.5	3.5	3.5

(*4) 水溶性水素化ニトリルゴム (H-NBR) と

レゾルシン-ホルムアルデヒド (RF) 縮合物との混合物

【0089】

表 3 に示した結果より、押出成形で被覆層を形成することによって、補強用コードへの水や油の浸入を防ぐのに大きな効果があることがわかった。また、平ベルトの屈曲試験における強度保持率についても、被覆層を形成することによって飛躍的に増大させることができることがわかった。また、被覆層の材料以外は同じ構成である実施例 1 と比較例 2 および比較例 3 との補強用コードを比較すると、ポリエステル系熱可塑性エラストマーで被覆層が作製されている実施例 1 は、スチレン系熱可塑性エラストマーで被覆層が形成されている比較例 2 やポリウレタン系エラストマーで形成されている比較例 3 の補強用コードと比較して、屈曲試験における強度保持率が高いという結果が得られた。これにより、ポリエステル系熱可塑性エラストマーを用いて被覆層を形成することで、耐屈曲性を向上させることができることが確認された。

【0090】

また、比較例 2 では、被覆層の耐クリープ性が劣るため、平ベルト屈曲試験途中で、被覆層が大きく変形して孔があいてしまい、コードの結束性が損なわれて引張強度が低下したり、孔から水や油が浸入したりして、補強用コードの特性を損ねることがわかった。

【0091】

また、実施例 2 の結果から、被覆層をポリエステル系熱可塑性エラストマーで形成することによって、下地被覆層が設けられていない場合でも十分な耐水性および耐油性が得られ、また、強度についても問題がないことが確認された。

【0092】

(実施例 3、4 および比較例 4)

実施例 3、4 および比較例 4 の補強用コードは、それぞれ、実施例 1、2 および比較例 1 においてオーバーコート層を省略し、その他の構成は同様にして作製されたものである。また、実施例 5 の補強用コードは、被覆層を、フッ素樹脂系熱可塑性エラストマーである住友 3M 社製 THVX815G を用いて作製したものである。これらの補強用コードについて、吸水率および吸油率を、実施例 1 の場合と同様の方法で測定した。その結果を表 4 に示す。

【0093】

【表 4】

		実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 4
補強用 コードの 作製条件	下地被覆層	H-NBR+RF (*5)	なし	H-NBR+RF (*5)	H-NBR+RF (*5)
	被覆層	Hytrel 7277	Hytrel 7277	THVX 815G	なし
	オーバーコート層	なし	なし	あり	なし
補強用コードの 吸水・吸油率 (%)	水浸漬試験	5. 0	4. 8	4. 7	3 2. 3
	油浸漬試験	3. 1	3. 2	3. 0	2 9. 3

10

(*5) 水溶性水素化ニトリルゴム (H-NBR) と
レゾルシン-ホルムアルデヒド (RF) 縮合物との混合物

【0094】

表 4 に示す結果から、フッ素樹脂系熱可塑性エラストマーを用いて被覆層を作製した場合でも、ポリエステル系熱可塑性エラストマーを用いた場合と同程度の吸水率および吸油率を実現できることが確認された。

【0095】

表 3 と表 4 に示した結果より、ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびフッ素樹脂系熱可塑性エラストマーを用いて、押出成形によって作製した被覆層は、オーバーコート層の有無に拘わらず、補強用コードの内部へ水や油の浸入を防ぐのに大きな効果があることがわかった。

20

【0096】

ポリエステル系エラストマーおよびフッ素樹脂系エラストマーは、ともに、耐熱性、耐寒性、耐油性等のバランスに優れていることが特徴である。中でも、ポリエステル系エラストマーは、力学特性および接着特性に優れており、ゴム補強用コードとして用いるには好適である。なお、比較のために、NBR (ニトリルゴム) を用いて押出成形で被覆層を形成した補強用コードを作製したが、被覆層の厚みを 0. 1 mm にすることができず、最小でも 0. 3 mm 厚さの被覆層しか得られなかった。また、このコード外径は 1. 8 mm

30

【0097】

以上の結果から、被覆層にゴム材を用いることは、複数本の補強用コードで強度が補強され、なおかつ、一定の幅で強度を保つタイミングベルト等の用途には、不適であると考えられる。

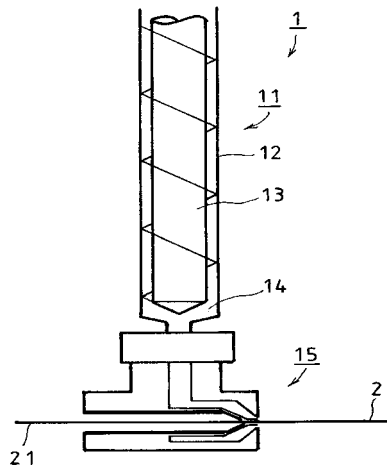
【産業上の利用可能性】

【0098】

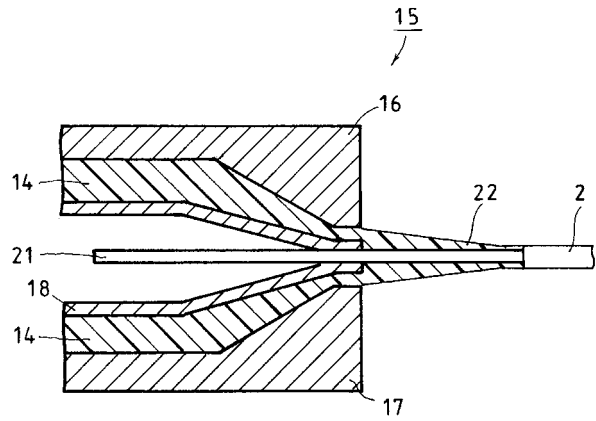
本発明の補強用コードおよびその製造方法によれば、良好な耐水性、耐油性および耐屈曲性を有する補強用コードを得ることができる。したがって、本発明によれば、ゴムや、ポリウレタンなどの高分子材料をマトリックスとする製品の補強に好適に用いられる。本発明の補強用コードを用いて補強された製品は、高負荷に耐え得ることができるので、例えば歯付きベルトなどの、耐久性が要求される様々な用途に適用可能である。また、本発明の補強用コードは、有機繊維ロープやスチールワイヤーの代替としても用いることができ、これらのものより耐屈曲性が改善され、長寿命のものとすることが可能である。

40

【図 1】



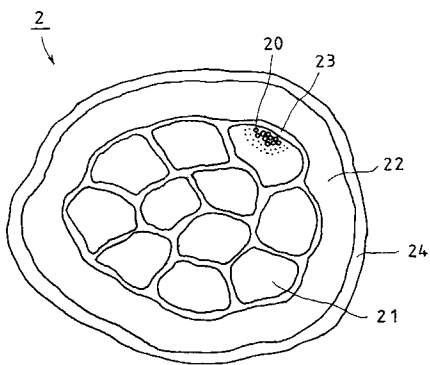
【図 2】



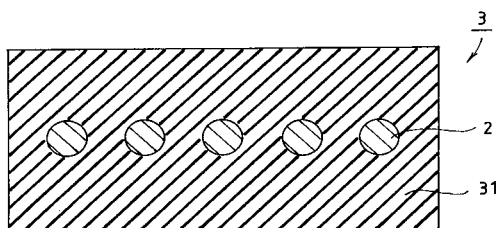
【図 3】



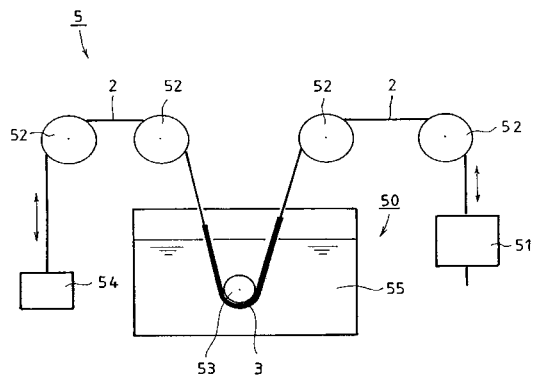
【図 4 A】



【図 4 B】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
F 1 6 G	1/28	(2006.01)	F 1 6 G 1/28 E
B 2 9 K	19/00	(2006.01)	B 2 9 K 19:00
B 2 9 K	67/00	(2006.01)	B 2 9 K 67:00
B 2 9 L	29/00	(2006.01)	B 2 9 L 29:00

(56)参考文献 特開平 1 0－3 2 1 0 5 1 (J P, A)
特開昭 6 3－2 7 0 8 2 8 (J P, A)
特開 2 0 0 3－5 1 7 1 0 5 (J P, A)
特開平 4－6 7 0 0 4 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
B29C 47/00～47/96
D06M 15/00～15/715
D02G 1/00～ 3/48
F16G 1/28