

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

D06M 15/41 (2006.01)

D06M 15/693 (2006.01)

C08J 5/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03806048.5

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304682C

[22] 申请日 2003.3.14 [21] 申请号 03806048.5

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 14 [33] JP [31] 69802/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/003074 2003.3.14

[87] 国际公布 WO2003/076710 日 2003.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.14

[73] 专利权人 日本板硝子株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 川口哲 中村贤一

[56] 参考文献

CN5077127A 1991.12.31

US4157420A 1979.6.5

CN1044477A 1990.8.8

JP6212572A 1994.8.2

审查员 艾变开

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

橡胶补强用玻璃纤维处理剂、使用其的橡胶
补强用线绳和橡胶制品

[57] 摘要

本发明提供一种改善橡胶制品的性能、特别是改善耐油性的橡胶补强用玻璃纤维处理剂、使用其的橡胶补强用线绳和高耐油性橡胶制品。橡胶补强用玻璃纤维处理剂实质上仅含有间苯二酚-甲醛水溶性缩合物和丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳，丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳以其固体成分重量为基准，其丙烯腈的含量为 31-35 重量%。

1. 一种橡胶补强用玻璃纤维处理剂，仅含有间苯二酚-甲醛水溶性缩合物以及未被氢化的丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳，所述未被氢化的丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳以其固体成分重量为基准，丙烯腈的含量为 31—55 重量%。

2. 根据权利要求 1 所记载的橡胶补强用玻璃纤维处理剂，其中，以纤维处理剂中的全部固体成分的重量为基准，所述间苯二酚-甲醛水溶性缩合物的含量以固体成分计为 3—35 重量%，所述未被氢化的丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的含量以固体成分计为 65—97 重量%。

3. 根据权利要求 1 所记载的橡胶补强用玻璃纤维处理剂，其中，所述全部固体成分的含量为 15—35 重量%。

4. 根据权利要求 2 所记载的橡胶补强用玻璃纤维处理剂，其中，所述全部固体成分的含量为 15—35 重量%。

5. 一种橡胶补强用线绳，其是使用权利要求 1 所记载的纤维处理剂对玻璃纤维进行了处理。

6. 根据权利要求 5 所记载的橡胶补强用线绳，其中，所述纤维处理剂的全部固体成分的附着率为 10—30 重量%。

7. 一种橡胶制品，其中，含有权利要求 5 所记载的橡胶补强用线绳。

橡胶补强用玻璃纤维处理剂、使用其的橡胶补强用线绳和橡胶制品

技术领域

本发明涉及一种橡胶补强用玻璃纤维处理剂、使用其的橡胶补强用线绳和含有补强用线绳的同步带(也称为正时皮带)、轮胎等橡胶制品。

背景技术

在同步带和轮胎等橡胶制品中,通常埋设橡胶补强用线绳,这种线绳具有由玻璃纤维或人造丝、尼龙或聚酯等有机纤维构成的芯材、和含有在这种芯材的表面上的、与橡胶基质具有很好亲和性的间苯二酚-甲醛橡胶类涂膜。当橡胶制品放置在高温高湿的环境下或是在油中使用,上述橡胶类涂膜会迅速恶化导致橡胶制品的强度明显下降。另外,当橡胶制品在低温环境下使用时,由于橡胶基质以及橡胶类涂膜带有脆性,在受到冲击性负荷时其被破坏,强度显著下降。例如,在寒冷地区使用同步带时,启动发动机时,是在其带有脆性的状态下受到冲击性负荷的作用,之后,又因发动机发热而暴露在高温状态下等等,在工作环境非常严峻的环境下被使用。特别是最近几年由于发动机室有向高密度方向发展的趋势,所以同步带会在温度更高的环境下被使用。

上述橡胶类涂膜是通过将适当含有下述成分的溶液(以下称纤维处理剂)涂敷在用作芯材的纤维上,使其干燥固化后形成的,这些成分是:作为橡胶的必要成分的间苯二酚-甲醛水溶性缩合物(以下称 RF 缩合物),由氢化丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳(以下称 NBR 胶乳)或乙烯基吡啶-苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳等组成的其它橡胶成分,由防老剂、乳化剂或者表面活性剂等组成的其它成分。在特开平 1-221433 号公报和特开平 8-120573 号公报上记载了用这种纤维处理剂浸泡玻璃纤维的橡胶补强用线绳。

使用玻璃纤维作为芯材是由于其具有以下特性：拉伸强度高、由于具有高模量、所以温度依存性小、对反复拉伸大体上表现出弹性变形；对水份和热其尺寸稳定性良好等。这些特性对于橡胶补强用线绳来说是格外优选的。另一方面，玻璃纤维的一大缺点是对抗纤维丝间的相互摩擦非常弱，作为橡胶补强用线绳的重要的要求特性的抗挠屈疲劳性较差。另外，还有一个缺点就是与橡胶的粘合性不好。因此在把玻璃纤维应用在橡胶补强用线绳中时，为了提高和橡胶基质的粘合性而且为了改善抗挠屈疲劳性，必须形成橡胶类涂膜。

另一方面，在以有机纤维作为芯材的橡胶补强用线绳中，只需将纤维处理剂从最表层的纤维丝（纤维的最小单位）到内层浸渗 2~3 层就可以充分保证它与橡胶基质的粘合性。当纤维处理剂浸渗到深层时，有时反而会使抗挠屈疲劳性降低，因此橡胶补强用线绳上的纤维处理剂的附着率大多调整以固体成分含量计为 10 重量%或以下。

但是，以玻璃纤维作为芯材的橡胶补强用线绳中，为了防止纤维丝间的相互磨损，有必要使纤维处理剂渗透到最内层的纤维丝中，橡胶类涂膜的附着率（干燥固化后的固体成分附着率）就必然增大到 15—25 重量%。在这一点上，以玻璃纤维为芯材的橡胶补强用线绳和以有机纤维为芯材的橡胶补强用线绳大不相同。也就是说，以玻璃纤维为芯材的橡胶补强用线绳，其性能在很大程度上是由在芯材处理中使用的纤维处理剂的特性所左右的。

在使用玻璃纤维作为芯材、使用含有腈基的共聚物胶乳的物质作为纤维处理剂的橡胶补强用线绳，为了改善其各种性能进行了认真研究的结果发现，本发明者着眼于纤维处理剂中的胶乳种类、特别是左右其反应性的官能团，通过限定其种类和含量，可以显著提高橡胶制品的耐油性。

发明内容

本发明者基于以上的见识完成了本发明。其目的在于提供一种能够

改善橡胶制品性能，特别是改善其耐油性的橡胶补强用玻璃纤维处理剂、使用其的橡胶补强用线绳和具有高耐油性的橡胶制品。

为达到上述目的，根据本发明第1方案，提供实质上仅含有间苯二酚-甲醛水溶性缩合物和丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的橡胶补强用玻璃纤维处理剂，其中上述丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳以其固体成分重量为基准，其丙烯腈的含量为31—55重量%。

在本发明的第1方案中，以纤维处理剂中的全部固体成分重量为基准，上述间苯二酚-甲醛水溶性缩合物的含量以固体成分计优选为3—35重量%、上述丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的含量以固体成分计优选为65—97重量%。

在本发明的第1方案中，上述所有固体成分的含量优选为15—35重量%。

为达到上述目的，根据本发明的第2方案，提供使用本发明第1方案中的纤维处理剂对玻璃纤维进行处理的橡胶补强用线绳。

在本发明的第2方案中，上述纤维处理剂的所有固体成分的附着率优选为10—30重量%。

为实现上述目的，根据本发明的第3方案，提供含有本发明第2方案中的橡胶补强用线绳的橡胶制品。

具体实施方式

以下就本发明的优选实施方案进行详细说明。

本实施方案涉及的纤维处理剂实质上仅含有RF缩合物以及丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳。丁二烯-丙烯腈共聚物，其单体对水性溶剂的分散性较低，被表面活性剂或乳化剂等处理而初步形成胶乳（橡胶成分的分散溶液）。丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳中，表面活性剂、乳化剂或防老剂等是微量的成分，因此可以忽略表面活性剂、乳化剂或防老剂等对橡胶补强用线绳的影响。而且，丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳以其固体成分重量为基准，含有31—55重量%的丙烯腈的共聚物。丙烯腈的含量不足

31 重量%时,基本看不到耐油性的提高。相反,丙烯腈的含量超过 55 重量%时,橡胶补强用线绳变硬,抗挠屈疲劳性不足。作为这样的丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳可以举例:Nipol 1561(商品名,日本 ZEON 公司制造,丙烯腈的含量为 45 重量%),或者 Nipol 1562(相同公司制造,丙烯腈的含量为 33 重量%)。这种丙烯腈的含量进一步优选的范围是 33—45 重量%。由于该纤维处理剂是 RF 缩合物和丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的双组分体系,所以可以特别地提高橡胶补强用线绳的耐油性。这是本发明者等从进行的很多试验结果中归纳而得出的见识。

如果使用被氢化的丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳代替丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳,在这种情况下,橡胶补强用线绳的耐油性降低,因此不优选。

RF 缩合物是在氢氧化碱、氨或者胺等碱性催化剂的存在下,使间苯二酚和甲醛发生反应后得到的。另外,RF 缩合物是间苯二酚和甲醛中含有的大量羟甲基的水溶性初期附加缩合物(甲阶酚醛树脂),间苯二酚与甲醛的摩尔比优选为 1:0.5—2.5 的范围。另外,RF 缩合物作为甲阶酚醛树脂或者酚醛清漆树脂在市场上被销售,使用它们亦可。在这些商品中,优选固体成分占 5—10 重量%,特别优选固体成分占 8 重量%的水溶液类型。

在纤维处理剂中,相对于全部固体成分重量的 RF 缩合物的固体成分含量优选为 3—35 重量%。该含量不足 3 重量%时,RF 缩合物就不能均一地附着在玻璃纤维的表面,橡胶基质与橡胶补强用线绳的附着力就会降低。另一方面,当超过 35 重量%时,橡胶类涂膜过硬,容易导致橡胶补强用线绳的抗挠屈疲劳性变差。另外,丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的固体成分的含量优选为 65—97 重量%。

纤维处理剂的溶剂可以与以往一样只使用水,但为了提高 RF 缩合物和丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的分散性,优选适当地配合氨水。

纤维处理剂中的全部固体成分含量优选为 15~35 重量%。全部固体成分含量由于和纤维处理剂的粘性成正比,当其含量在不足 15 重量%时,纤维处理剂的粘性过低,为使 RF 缩合物以及丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳能够牢固地附着在玻璃纤维上,就必须进行数次涂敷,橡胶补强用线绳的生产效率就会降低。另一方面,当超过 35 重量%时,纤维处

理剂的粘性变得过高，很难将胶乳均匀地遍布到玻璃纤维的最内层。

虽然对于将纤维处理剂涂敷在玻璃纤维上的方法并不作特别限制，但考虑到要把纤维处理剂遍布到玻璃纤维的最内层，将玻璃纤维浸泡在纤维处理剂中一定时间的浸渗法最为适合。适当地除去从纤维处理剂中取出的玻璃纤维上过多的附着部分，接着通过对其进行加热而去掉溶剂，并且促进 RF 缩合物和丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的聚合反应，形成橡胶类涂膜。此外，玻璃纤维中，在纺丝时涂敷浆料（sizing）可以，不涂也可以。适当地聚集被橡胶类涂膜覆盖的数根玻璃纤维，然后合捻而形成橡胶补强用线绳。

相对于以玻璃纤维为芯材的橡胶补强用线绳的总重量，橡胶补强用线绳中的纤维处理剂的全部固体成分的附着率优选为 10~30 重量%。不足 10 重量%时，丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳不能充分地遍布到玻璃纤维的最内层，橡胶补强用线绳的抗挠屈疲劳性能有可能降低。另一方面，当超过 30 重量%时，只会使玻璃纤维的最上层的橡胶类涂膜变厚，橡胶补强用线绳在性能上的改善则几乎体现不出来。

可以通过公知的方法将橡胶补强用线绳埋设在未加硫的橡胶基质中，在加压的条件下，加热加硫后被加工成橡胶制品。

对使用在橡胶制品中的橡胶基质并不作特别限制，只要适当选择与 RF 缩合物以及丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳粘合性较好的即可。比如，氯丁橡胶、氢化丁腈橡胶或者氯磺化聚乙烯橡胶等都可以。

上述橡胶制品与含有多种胶乳的纤维处理剂中处理了的现有的橡胶补强用线绳的橡胶制品相比，在多种性能上都胜出一筹，特别是在耐油性方面表现优良。因此这种橡胶制品很适合用在对耐油性要求高的汽车发动机的同步带上。此外，为了适应发动机室高密度化以及伴随而来的温度升高，最近几年，同步带的橡胶基质中使用氯磺化聚乙烯橡胶或氢化丁腈橡胶等耐热性橡胶。在上述耐热橡胶中埋设橡胶补强用线绳时，为了提高耐热性橡胶与橡胶补强用线绳的粘合性，也可以使用含有卤素的聚合物或者含有异氰酸酯化合物的粘合剂处理液对橡胶补强用

线绳的表面进行处理。使用 Chemlok（商品名称、Lord Corporation 公司制造）作为这种粘合剂处理液较为合适。

以下通过实施例以及比较例对本发明进行进一步的具体说明。

实施例 1

纺丝直径为 $9\mu\text{m}$ 的无碱玻璃纤维丝，使用浆料聚集数百根这样的纤维丝，制成 33.7 Tex 的玻璃纤维。将三根上述玻璃纤维合丝，浸泡在纤维处理剂中，该纤维处理剂中的组成成分含量如以下表 1 所示，取出后，除去多余的纤维处理液。

表 1

	全部成分 (重量份)	固体成分 (重量份)	固体成分含量 (重量%)
丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳 (Nipol 1561 固体成分含量为 41 重量%、丙烯腈含量为 45 重量%)	90	40.5	90.5
RF 缩合物(固体成分占 8 重量%)	50	4.0	8.9
25% 氨水	1	0.3	0.6
水	25	-	-
合计	166	44.8	100.0

(注) 在纤维处理剂中的全部固体成分的含量是 27.0 重量%。

其后，将这种玻璃纤维在 250°C 下进行 2 分钟热处理，完全除去溶剂，形成橡胶类涂膜。对于覆盖该橡胶类涂膜的玻璃纤维，通过公知方法对纤维处理剂的全部固体成分的附着率进行了测试，其结果是附着率为 20 重量%。接着对该玻璃纤维每 1 英寸实施 2.1 次的 Z 方向(S 方向)的初步合捻。然后，聚集 11 根实施过初步合捻的玻璃纤维，在每 1 英寸实施 2.1 次的 S 方向(Z 方向)的二次合捻，成形规格号为 ECG150

3/11 2. 1S(Z)的橡胶补强用线绳。在该橡胶补强用线绳的表面上均匀涂敷用二甲苯稀释过的含有卤素聚合物系的粘合剂液体 Chemlok 233 (商品名称、Lord Corporation 公司制造、固体成分占 23.5 重量%), 然后加热去除溶剂。在含有干燥固化后的粘合剂的橡胶补强用线绳中, 该粘合剂的固体成分的附着率为 3.5 重量%。

将这种橡胶补强用线绳用公知方法埋设在橡胶基质中, 该橡胶基质的组成成分含量如以下表 2 所示, 成型宽 19mm, 长 980mm 的同步带。

表 2

	重量份
氢化丁腈橡胶(Zetpol 2020)	100
炭黑	40
氧化锌	5
硬脂酸	1
Thiokol (TP-95)	5
硫磺	0.5
二硫化四甲基秋兰姆	1.5
环己烷基苯并噻唑次磺酰胺	1

把上述同步带装在设置有温度为 120℃, 旋转数 6, 000rpm 驱动马达的行车试验机上, 在同步带的一部分 (大约是长度方向的 10%) 始终浸泡在机器润滑油中的状态下进行 504 小时的行车试验。在该实验前后分别测定同步带的长度和拉伸强度, 计算出它的拉伸变化率和强度保持率。此计算结果如下表 6 所示。并且, 其计算公式如下:

拉伸变化率 (%) = $\{(\text{行车试验后的同步带长度} - \text{行车前的同步带长度}) / \text{行车试验前的长度}\} \times 100$

强度保持率 (%) = $(\text{行车试验后的拉伸强度} / \text{行车试验前的拉伸强度}) \times 100$

比较例 1

除了使用以下表 3 中所记载的纤维处理剂以外, 采用与实施例 1 相同的制作方法橡胶补强用线绳以及同步带, 做行车试验。将其结果一并显示以下表 6 中。

表 3

	全部成分 (重量份)	固体成分 (重量份)	固体成分含量 (重量%)
RF 缩合物 (固体成分占 8 重量%)	30	2.4	8.4
乙烯基吡啶-丁二烯-苯乙烯 共聚物胶乳 (Nipol 2518FS 固体成分占 40 重量%)	30	12.0	41.9
二羧酸化丁二烯-苯乙烯共聚 物胶乳(Nipol 2570X5 固体成 分占 40 重量%)	15	6.0	20.9
氯磺化聚乙烯胶乳 (Esprene 200 固体成分占 40 重量%)	20	8.0	27.9
25%氨水	1	0.3	0.9
水	4	-	-
合计	100	28.7	100.0

比较例 2

除了使用以下表 4 中所记载的纤维处理剂以外,采用与实施例 1 相同的方法制造橡胶补强用线绳以及同步带,做行车试验。其结果一并表示在以下表 6 中。

比较例 3

除了使用以下表 5 中所记载的纤维处理剂以外,采用与实施例 1 相同的方法制造橡胶补强用线绳以及同步带,做行车试验。其结果一并表示在以下表 6 中。

表 4

	全部成分 (重量份)	固体成分 (重量份)	固体成分含量 (重量%)
丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳 (Nipol LX513 固体成分含量为 45 重量%、丙烯腈含量为 29 重量%)	81	36.5	89.6
RF 缩合物 (固体成分占 8 重量%)	50	4.0	9.8
25%氨水	1	0.3	0.6
水	25	-	-
合计	157	40.7	100.0

(注) 在纤维处理剂中的全部固体成分的含量是 27.0 重量%。

表 5

	重量份
间苯二酚-甲醛水溶性缩合物 (R/F=1/1.5 固体成分含量为 8 重量%)	30
乙烯基吡啶-丁二烯-苯乙烯共聚物胶乳 (Nipol 2518FS 固体成分占 40 重量%)	30
含有腈基的高饱和共聚物橡胶胶乳 (Zetpol 胶乳 2020、氢化的丁二烯-丙烯腈共聚物橡胶、碘值为 28、 固体成分含量为 40 重量%)	35
甲基丙烯酸锌	0.6
25%氨水	1
水	4

Nipol 2518FS: 日本 ZEON 公司制造。

Zetpol 胶乳 2020: 日本 ZEON 公司制造。

表 6

	拉伸变化率(%)	强度保持率(%)
实施例 1	-0.03	54
比较例 1	-0.15	45
比较例 2	-0.09	52
比较例 3	0.11	52

本发明由通过上述方法构成，可以发挥以下效果。

根据本发明的纤维处理剂，由于分散溶液实质上仅含有丙烯腈含量的适当的丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳和 RF 缩合物，所以该分散溶液的含有成分可以遍布到玻璃纤维的最内层，可以形成与橡胶基质粘合性较高的橡胶类涂膜。在而该橡胶类涂膜与使用以往的多种胶乳混合的橡胶类涂膜相比，其与橡胶基质的粘合性高。

另外，调整纤维处理剂中 RF 缩合物和丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的固体成分含量为：以在纤维处理剂中的全部固体成分的重量为基准，RF 缩合物的含量以固体成分计为 3—35 重量%，丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的含量以固体成分计为 65—97 重量%，因此，可以防止橡胶类涂膜变得过硬，并且可以防止相对于橡胶基质的粘合性的降低。

另外，由于调整上述纤维处理剂中的全部固体成分的含量为 15—35 重量%，所以可以将纤维处理剂的粘度维持在最佳范围内，并可以使纤维处理剂确实地遍布到玻璃纤维的最内层。

另外，橡胶补强用线绳是利用上述纤维处理剂制造的，所以可以提高耐热性或抗挠屈疲劳性等各种性能，特别可以改善耐油性。

再者，这种橡胶制品由于含有上述橡胶补强用线绳，所以也能够加工为用于汽车发动机的同步带等在环境恶劣下使用的产品。