



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107709433 B

(45)授权公告日 2020.04.17

(21)申请号 201680036054.0

(72)发明人 高野元峰 赤间秀洋

(22)申请日 2016.06.21

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务
所(普通合伙) 11277

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107709433 A

代理人 刘新宇 李茂家

(43)申请公布日 2018.02.16

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据
2015-125065 2015.06.22 JP

C08L 9/00(2006.01)

B32B 25/04(2006.01)

B65G 15/34(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.19

C08K 3/04(2006.01)

C08K 3/26(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/002981 2016.06.21

C08L 7/00(2006.01)

C08L 9/06(2006.01)

C08L 93/04(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/208182 JA 2016.12.29

审查员 曹佳丽

(73)专利权人 株式会社普利司通
地址 日本东京都

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

橡胶组合物、层叠体和输送带

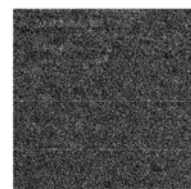
(57)摘要

提供的是一种橡胶组合物,其具有对增强材料、特别是已经经历环境劣化的增强材料的优异的粘接性。该橡胶组合物通过混合包含二烯系橡胶的橡胶组分、松香系树脂和炭黑而形成。所述松香系树脂的配混量相对于100质量份的所述二烯系橡胶为3质量份以上。

(a)



(b)



1. 一种橡胶组合物,其是配混包含二烯系橡胶的橡胶组分、松香系树脂和炭黑得到的,其中:

所述松香系树脂的配混量相对于100质量份的所述二烯系橡胶为3质量份以上,

其中:所述橡胶组合物是进一步配混碳酸钙得到的,并且所述碳酸钙的配混量相对于100质量份的所述二烯系橡胶为10质量份以上且120质量份以下,

所述碳酸钙的平均一次粒径为 $0.8\mu\text{m}$ 以上且 $13\mu\text{m}$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中:所述松香系树脂的配混量相对于100质量份的所述二烯系橡胶为3质量份以上且15质量份以下。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中:所述松香系树脂的软化温度为 120°C 以下。

4. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中:所述碳酸钙的平均一次粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $12.0\mu\text{m}$ 以下。

5. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中:所述橡胶组分包含天然橡胶和丁苯橡胶。

6. 根据权利要求5所述的橡胶组合物,其中:所述天然橡胶的配混量与所述天然橡胶和所述丁苯橡胶的总配混量的比为20质量%以上且60质量%以下。

7. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中:所述炭黑的氮吸附BET比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

8. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中:将所述橡胶组合物配置在橡胶构件和增强材料之间、或在各增强材料互相之间,并且用于它们的粘接。

9. 一种层叠体,其中将包含根据权利要求1至8任一项所述的橡胶组合物的层和增强材料层层叠并粘接。

10. 一种输送带,其包含根据权利要求9所述的层叠体。

橡胶组合物、层叠体和输送带

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶组合物、层叠体和输送带。

背景技术

[0002] 为了增强橡胶构件以改善其强度的目的,将增强材料用于例如机动车用轮胎、输送带和软管等需要具有强度的橡胶制品,所述增强材料包括未处理的或在其表面上用例如间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)等粘接剂组分浸渍的例如聚对苯二甲酸乙二酯和尼龙等有机纤维,和/或例如钢丝帘线等无机纤维等等。

[0003] 在这样的橡胶制品的制造中,有时将这样的增强材料和橡胶构件和/或这样的增强材料自身用包含橡胶组合物的粘接剂彼此粘接。例如,输送带在各种工业领域中经常用作物品的运输手段,由此需要具有能够耐受与被运输物品的摩擦和冲击的高的耐久性。因此,它们通过以下来制造:制备一层以上的增强材料和作为橡胶构件的覆盖橡胶,将它们借由包含橡胶组合物的粘接剂以覆盖橡胶变成上下最外层的方式层叠,然后进行硫化粘接。在这样的情况下,为了得到高的增强效果,期望的是能够显示增强材料之间的高的粘接性以及橡胶构件和增强材料之间的高的粘接性的橡胶组合物。

[0004] 例如,在输送带的使用中,存在以下情况:在包括包含橡胶组合物的层和增强材料层的一个层状带的制造之后,进行加工(所谓的环形加工(endless processing))以在其两端将层的一部分剥离,并且将两端用环形粘接剂和/或环形粘接橡胶等粘接。粘接的两个端部(环形部)在实际使用中需要具有高的耐久性,并且特别重要的是使环形部中的构件、特别是增强材料牢固地粘接。

[0005] 这里,从使用橡胶组合物的橡胶构件和增强材料之间的粘接性的观点,例如,JPH06-306211A(PTL1)公开了可由以下橡胶组合物制造的橡胶具有与增强材料的优异的硫化粘接性能,相对于100质量份的例如天然橡胶和丁苯橡胶等橡胶,所述橡胶组合物包含0.5质量份至10质量份的N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、0.3质量份至3质量份的二价以上的羧酸或其酞、和0.3质量份至10质量份的当加热时产生甲醛的化合物。

[0006] 引文列表

[0007] 专利文献

[0008] PTL1:JPH06-306211A

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,作为研究的结果,我们发现存在以下问题:即使将前述常规的橡胶组合物粘接至增强材料,其粘接性因为由于运输过程、贮存过程、制造过程等导致的增强材料的环境劣化而劣化。特别地,我们还发现在通过将多层包含前述常规的橡胶组合物的层和一层以上的增强材料层层叠来制造层状带的情况下,当将其环形部剥离时,其剥离强度变得不足,并且在增强材料上残留的橡胶组合物的量小。因此,存在以下风险:增强材料没有充分牢固

地彼此粘接,并且不能为输送带带来高的耐久性,这为改善这样的橡胶组合物留下了空间。

[0011] 于是,本发明旨在提供具有与增强材料、特别是环境劣化的增强材料的优异的粘接性的橡胶组合物。此外,本发明旨在提供使用前述橡胶组合物并且能够改善橡胶制品的耐久性的层叠体,和使用前述层叠体并且具有高的耐久性的输送带。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 作为深入研究以实现前述目的的结果,我们发现通过将特定的化合物以特定量配混至包含二烯系橡胶的橡胶组分中,可以得到具有与增强材料、特别是环境劣化的增强材料的优异的粘接性的橡胶组合物。

[0014] 本发明的橡胶组合物为可通过配混包含二烯系橡胶的橡胶组分、松香系树脂和炭黑得到的橡胶组合物,其中:

[0015] 所述松香系树脂的配混量相对于100质量份的所述二烯系橡胶为3质量份以上。这样的橡胶组合物具有与增强材料、特别是环境劣化的增强材料的优异的粘接性。

[0016] 在本发明的橡胶组合物中,优选的是所述松香系树脂的配混量相对于100质量份的所述二烯系橡胶为3质量份以上且15质量份以下。通过将松香系树脂的配混量设定在前述范围内,可以维持与未劣化的增强材料的高的粘接性和与环境劣化的增强材料的高的粘接性,并且同时抑制使用这样的橡胶组合物的橡胶制品的生产性的降低。

[0017] 在本发明的橡胶组合物中,优选的是所述松香系树脂的软化温度为120℃以下。由此,可以进一步改善与环境劣化的增强材料的粘接性。

[0018] 优选的是本发明的橡胶组合物可通过进一步配混碳酸钙得到,其中所述碳酸钙的配混量相对于100质量份的所述二烯系橡胶为10质量份以上且120质量份以下。由此,可以抑制当将橡胶组合物和增强材料剥离时的可操作性的劣化,并且抑制橡胶组合物和增强材料之间的剥离强度的劣化。

[0019] 在本发明的橡胶组合物中,优选的是所述橡胶组分包含天然橡胶和丁苯橡胶。由此,可以得到具有与增强材料的改善的粘接性的橡胶组合物。

[0020] 在本发明的橡胶组合物中,优选的是所述天然橡胶的配混量与所述天然橡胶和所述丁苯橡胶的总配混量的比为20质量%以上且60质量%以下。由此,可以改善使用得到的橡胶组合物的橡胶构件或橡胶制品的机械强度、耐磨耗性、膜厚度稳定性、耐老化性和抗挠曲龟裂性(flex cracking resistance)。

[0021] 在本发明的橡胶组合物中,优选的是所述炭黑的氮吸附BET比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。通过将炭黑的氮吸附BET比表面积设定在该范围内,可以改善橡胶组合物和增强材料、特别是环境劣化的增强材料的剥离强度,并且另一方面,可以充分地抑制剥离操作性的劣化,并且同时得到在制造期间充分的例如耐飞散性和压延性等生产性。

[0022] 优选的是将本发明的橡胶组合物配置在橡胶构件和增强材料之间、或在各增强材料互相之间,并且用于它们的粘接。由此,可以使橡胶构件和增强材料、和/或各增强材料牢固地粘接。

[0023] 注意本发明中的“橡胶构件”是指包含用于橡胶制品的制造的至少橡胶组分的任意构件。

[0024] 本发明的层叠体可通过将包含本发明的橡胶组合物的层和增强材料层层叠和粘接得到。这样的层叠体具有彼此牢固地粘接的包含橡胶组合物的层和增强材料层,并且能

够改善橡胶制品的耐久性。

[0025] 本发明的输送带包含本发明的层叠体。这样的输送带具有彼此牢固地粘接的包含橡胶组合物的层和增强材料层,由此具有高的耐久性。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明,可以提供具有与增强材料、特别是环境劣化的增强材料的优异的粘接性的橡胶组合物。此外,根据本发明,可以提供使用前述橡胶组合物并且能够改善橡胶制品的耐久性的层叠体、和使用前述层叠体并且具有高的耐久性的输送带。

附图说明

[0028] 图1示意性地示出了在包含本发明的橡胶组合物的层和增强材料层的剥离试验中的剥离面;和

[0029] 图2示意性地示出了在包含比较例的橡胶组合物的层和增强材料层的剥离试验中的剥离面。

具体实施方式

[0030] <橡胶组合物>

[0031] 以下详细地描述本发明一个公开的实施方案。

[0032] 本发明的橡胶组合物可通过至少配混包含二烯系橡胶的橡胶组分、松香系树脂、炭黑、任选的碳酸钙、并且必要时进一步配混其它组分得到。

[0033] (橡胶组分)

[0034] 本发明的橡胶组合物必须使用二烯系橡胶作为橡胶组分。二烯系橡胶经由硫化能够显示例如高的弹性和高的耐热性等性能。对二烯系橡胶不特别限定,并且可以根据目的适当地选择。实例包括天然橡胶(NR);和二烯系合成橡胶例如丁二烯橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、异戊二烯橡胶(IR)、氯丁橡胶(CR)、三元乙丙橡胶(EPDM)、丁腈橡胶(NBR)、和丁基橡胶(IIR)。这些可以单独或以两种以上的组合使用。

[0035] 特别地,从改善与增强材料的粘接性的观点,优选的是本发明的橡胶组合物包含天然橡胶和丁苯橡胶。

[0036] 对本发明的橡胶组合物的橡胶组分中的二烯系橡胶的比例不特别限定,并且可以根据目的适当地选择,但是优选为80质量%以上,更优选90质量%以上,特别优选100质量%。通过将橡胶组分中的二烯系橡胶的比例设定至80质量%以上,改善了得到的橡胶组合物和增强材料的粘接性,并且可以改善使用包含橡胶组合物的层和增强材料层的层叠体的橡胶制品的耐久性。

[0037] 注意在使用天然橡胶和丁苯橡胶二者作为二烯系橡胶的情况下,天然橡胶的配混量与天然橡胶和丁苯橡胶的总配混量的比优选为20质量%以上,并且优选60质量%以下。通过将天然橡胶的配混量的比设定至20质量%以上,可以改善使用得到的橡胶组合物的橡胶构件或橡胶制品的机械强度,并且另一方面,通过将所述比设定至60质量%以下,可以改善使用得到的橡胶组合物的橡胶构件或橡胶制品的耐磨耗性和膜厚度稳定性。从相同的观点,天然橡胶的配混量与天然橡胶和丁苯橡胶的总配混量的比更优选为30质量%以上,并且更优选50质量%以下。

[0038] 此外,在使用天然橡胶和丁苯橡胶二者作为二烯系橡胶的情况下,丁苯橡胶的配混量与天然橡胶和丁苯橡胶的总配混量的比优选为40质量%以上,并且优选80质量%以下。通过将丁苯橡胶的配混量的比设定至40质量%以上,可以改善使用得到的橡胶组合物的橡胶构件或橡胶制品的耐老化性,并且另一方面,通过将所述比设定至80质量%以下,可以改善使用得到的橡胶组合物的橡胶构件或橡胶制品的抗挠曲龟裂性。从相同的观点,丁苯橡胶的配混量与天然橡胶和丁苯橡胶的总配混量的比更优选为50质量%以上,并且更优选70质量%以下。

[0039] 注意除了二烯系橡胶以外,本发明的橡胶组合物还可以包含非二烯系橡胶(除了二烯系橡胶以外的橡胶组分)作为橡胶组分,并且在不特别限定的情况下可以使用通常用于橡胶制品的非二烯系橡胶。

[0040] 此外,在本发明的橡胶组合物中,可以使用包含二烯系橡胶和任选的非二烯系橡胶的再生橡胶。在本发明的橡胶组合物中使用再生橡胶的情况下,关于其配混量,从充分地确保使用得到的橡胶组合物的橡胶制品的品质的观点,优选的是再生橡胶中的聚合物组分相对于配混的聚合物的总量为20质量%以下。

[0041] (松香系树脂)

[0042] 必须将松香系树脂用于本发明的橡胶组合物。通过在橡胶组合物中使用松香系树脂,可以改善橡胶组合物和例如有机纤维等增强材料、特别是环境劣化的增强材料的粘接性。尚未阐明原因,但是认为松香有助于橡胶和增强材料的相容性、特别是橡胶和浸渍在RFL分散液中的增强材料的相容性。注意松香系树脂可以单独或以两种以上的组合使用。

[0043] 这里,对松香系树脂不特别限定,并且可以根据目的适当地选择。实例包括天然树脂松香、其聚合松香和部分氢化松香;甘油酯松香、其部分氢化松香、全氢化松香和聚合松香;以及季戊四醇酯松香、其部分氢化松香和聚合松香。其中,从进一步改善与环境劣化的增强材料的粘接性的观点,天然树脂松香是优选的。

[0044] 对松香系树脂的软化温度不特别限定,并且可以根据目的适当地选择,但是从进一步改善与环境劣化的增强材料的粘接性的观点,120℃以下是优选的,并且110℃以下是更优选的。

[0045] 对本发明的橡胶组合物中的松香系树脂的配混量不特别限定,只要其相对于100质量份的二烯系橡胶为3质量份以上即可,但是优选为3质量份以上且15质量份以下。如果橡胶组合物中的松香系树脂的配混量相对于100质量份的二烯系橡胶为小于3质量份,则存在对通过配混松香系树脂得到的增强材料、特别是由于暴露于大气而劣化的增强材料的粘接性的改善效果不足的风险。另一方面,通过将橡胶组合物中的松香系树脂的配混量设定至相对于100质量份的二烯系橡胶为3质量份以上,可以得到具有与增强材料、特别是由于暴露于大气而劣化的增强材料的足够高的粘接性的橡胶组合物。此外,通过将橡胶组合物中的松香系树脂的配混量设定至相对于100质量份的二烯系橡胶为15质量份以下,可以维持与未劣化的增强材料的高的粘接性和与环境劣化的增强材料的高的粘接性,并且同时抑制由于硫化所需的时间过长导致的使用这样的橡胶组合物的橡胶制品的生产性的降低。从相同的观点,橡胶组合物中的松香系树脂的配混量更优选为3质量份以上且10质量份以下。

[0046] (炭黑)

[0047] 本发明的橡胶组合物必须使用炭黑。作为增强填料,炭黑具有以下作用:改善橡胶

组合物的模量和耐磨耗性,并且适当地改善该橡胶组合物和增强材料、特别是环境劣化的增强材料的剥离强度(该橡胶组合物和增强材料的粘接性)。炭黑可以单独或以两种以上的组合使用。

[0048] 对用于本发明的橡胶组合物的炭黑的氮吸附BET比表面积(N_2SA)不特别限定,并且可以根据目的适当地选择,但是优选为 $8m^2/g$ 以上,并且优选 $100m^2/g$ 以下。通过将炭黑的氮吸附BET比表面积设定至 $8m^2/g$ 以上,可以确保在橡胶组合物和增强材料、特别是环境劣化的增强材料之间的剥离强度,并且确保充分的增强性能。此外,通过将炭黑的氮吸附BET比表面积设定至 $100m^2/g$ 以下,可以充分地抑制当将包含该橡胶组合物的层和增强材料层剥离时的剥离操作性的劣化,得到在制造期间充分的例如耐飞散性和压延性等生产性,并且同时确保在混炼期间在橡胶组合物中的高的分散性。从相同的观点,炭黑的氮吸附BET比表面积更优选为 $25m^2/g$ 以上,并且更优选 $90m^2/g$ 以下。

[0049] 注意炭黑的氮吸附BET比表面积可以例如用常规公知的方法测量。

[0050] 对本发明的橡胶组合物中的炭黑的配混量不特别限定,并且可以根据目的适当地选择,但是相对于100质量份的二烯系橡胶优选为10质量份以上,并且优选100质量份以下。通过将橡胶组合物中的炭黑的配混量设定至相对于100质量份的二烯系橡胶为10质量份以上,可以改善在该橡胶组合物和增强材料、特别是环境劣化的增强材料之间的剥离强度。此外,通过将橡胶组合物中的炭黑的配混量设定至相对于100质量份的二烯系橡胶为100质量份以下,可以抑制例如在输送带的环形加工期间将包含该橡胶组合物的层和增强材料层剥离时的可操作性的劣化。从相同的观点,橡胶组合物中的炭黑的配混量相对于100质量份的二烯系橡胶更优选为30质量份以上,并且更优选50质量份以下。

[0051] (碳酸钙)

[0052] 本发明的橡胶组合物优选进一步使用碳酸钙。碳酸钙具有降低橡胶组合物的耐断裂性从而改善橡胶组合物与例如有机纤维等增强材料和其它橡胶构件的粘接性的作用,并且具有改善橡胶组合物和增强材料的剥离操作性的作用。碳酸钙可以单独或以两种以上的组合使用。

[0053] 本发明的橡胶组合物中的碳酸钙的配混量相对于100质量份的二烯系橡胶优选为10质量份以上,并且优选120质量份以下。通过将橡胶组合物中的碳酸钙的配混量设定至相对于100质量份的二烯系橡胶为10质量份以上,可以抑制橡胶组合物的成本增加,并且抑制由于因未硫化橡胶组合物的过低的粘度引起的与班伯里、辊等的紧密接触而导致的可操作性的劣化。此外,可以抑制当将橡胶组合物和增强材料剥离时的可操作性由于橡胶组合物的过高的内聚破坏力导致的劣化。此外,通过将橡胶组合物中的碳酸钙的配混量设定至相对于100质量份的二烯系橡胶为120质量份以下,可以抑制在橡胶组合物和增强材料之间的剥离强度由于橡胶组合物的内聚破坏力的过度降低导致的劣化,抑制由于在使用辊的压延期间未硫化橡胶组合物从辊浮起(float)和不足的剪切热导致的生产性的劣化,并且在使用班伯里密炼机、布拉本德混合机、混炼机等混炼期间充分地提高在橡胶组合物中的分散性。从相同的观点,橡胶组合物中的碳酸钙的配混量优选为20质量份以上,更优选35质量份以上,并且优选100质量份以下,更优选90质量份以下。

[0054] 对用于本发明的橡胶组合物的碳酸钙的平均一次粒径不特别限定,并且可以根据目的适当地选择,但是优选为 $0.5\mu m$ 以上。通过将碳酸钙的平均一次粒径设定至 $0.5\mu m$ 以上,

可以充分地改善在橡胶组合物和增强材料、特别是环境劣化的增强材料之间的粘接性。

[0055] 此外,碳酸钙的平均一次粒径更优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以上,并且更优选 $13\mu\text{m}$ 以下。通过将碳酸钙的平均一次粒径设定至 $0.8\mu\text{m}$ 以上,可以抑制未硫化橡胶组合物的粘度的增加,并且带来稳定的膜厚度稳定性。此外,通过将所述碳酸钙的平均一次粒径设定至 $13\mu\text{m}$ 以下,可以抑制硫化橡胶组合物的模量和撕裂强度的劣化,并且得到稳定的增强效果。从相同的观点,碳酸钙的平均一次粒径更优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,进一步更优选 $2.0\mu\text{m}$ 以上,并且更优选 $12.0\mu\text{m}$ 以下。

[0056] 注意碳酸钙的平均一次粒径可以例如通过用扫描电子显微镜观察来测量。

[0057] 注意用于本发明的橡胶组合物中的碳酸钙旨在带来在橡胶组合物中优异的分散性,由此必要时将碳酸钙通过使用有机材料进行表面处理。

[0058] (其它组分)

[0059] 在本发明的橡胶组合物中,除了前述橡胶组分、松香系树脂和炭黑以外,可以根据目的适当地使用通常用于橡胶工业的配混剂,例如,例如硫磺等硫化剂、硫化促进剂、例如氧化锌等硫化促进剂助剂、软化剂、防老剂、防焦烧剂、加工助剂、润滑剂、除了炭黑和碳酸钙以外的填料、填料改性剂、增粘剂、着色剂等。

[0060] 注意在本发明的橡胶组合物中使用硫磺作为硫化剂的情况下,从以最小必要量有效地硫化的观点,其配混量相对于100质量份的二烯系橡胶优选为1.5质量份以上且3质量份以下。

[0061] (橡胶组合物的制备)

[0062] 本发明的橡胶组合物可以例如通过使用班伯里密炼机、布拉本德混合机、混炼机等混炼前述组分来制备。

[0063] 以该方式制备的橡胶组合物具有以下特征。即,在将这样的橡胶组合物和增强材料、特别是环境劣化的增强材料粘接然后剥离的情况下,可以得到高的剥离强度。此外,在将这样的橡胶组合物和增强材料、特别是环境劣化的增强材料粘接然后剥离的情况下,在增强材料上残留的橡胶组合物的量更大。进一步,由于这些特征,可以说本发明的橡胶组合物具有对例如有机纤维等增强材料、特别是环境劣化的增强材料的优异的粘接性,并且可以优选用于例如机动车用轮胎、输送带和软管等橡胶制品的制造。具体地,当制造橡胶制品时,可以将该橡胶组合物配置在各增强材料互相之间、或在橡胶构件和增强材料之间,从而使这些构件牢固地粘接。换言之,本发明的橡胶组合物可以用作粘接用橡胶组合物。该橡胶组合物可以例如通过与增强材料层层叠而用于层状输送带。此外,在这样的输送带的环形加工期间,在将通过前述橡胶组合物粘接的增强材料或橡胶构件与增强材料剥离之后,然后通过使用环形粘接用橡胶将这些重新粘接,可以进行牢固的粘接。

[0064] <层叠体>

[0065] 本发明的层叠体可通过将至少包含本发明的橡胶组合物的层(下文也称为“本橡胶组合物层”)和增强材料层层叠和粘接得到。换言之,本发明的层叠体可通过将本橡胶组合物层和增强材料层层叠和粘接得到。注意本发明的层叠体包括可通过将多层本橡胶组合物层和一层或多层增强材料层交替地层叠和粘接得到的层叠体,并且还包括可通过将本橡胶组合物层在增强材料层的两侧上层叠和粘接、并且进一步将两个以上的由此得到的产品层叠得到的层叠体。此外,除了包含本发明的橡胶组合物的层以外,本发明的层叠体还包括

除了包含本发明的橡胶组合物的层以外的橡胶层。

[0066] (本橡胶组合物层)

[0067] 本橡胶组合物层可以是可通过借助使用例如压延辊和挤出机等装置将本发明的前述橡胶组合物成形为片状得到的橡胶组合物层。

[0068] 对本橡胶组合物层的厚度不特别限定,并且可以根据目的适当地选择,但是从抑制在成形期间的橡胶断裂和薄膜化的观点,优选为0.2mm以上且2mm以下。注意在使用多层本橡胶组合物层的情况下,各本橡胶组合物层的厚度可以相同或不同。

[0069] (增强材料层)

[0070] 增强材料层具有改善例如机动车用轮胎、输送带和软管等橡胶制品的增强性能的作用。这里,对增强材料层不特别限定,并且可以根据目的适当地选择。注意作为本橡胶组合物层的粘接对象的增强材料层特别优选为包含有机纤维的层(下文也称为“有机纤维层”),更优选由有机纤维形成的帆布层。注意本说明书中的“帆布”是指通过编织纤维得到的织物。

[0071] 对有机纤维的材质不特别限定,并且可以根据目的适当地选择。实例包括由以下形成的纤维:脂肪族聚酰胺例如尼龙;芳香族聚酰胺例如Kevlar;聚酯例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚琥珀酸乙二酯和聚甲基丙烯酸甲酯;间同立构1,2-聚丁二烯;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;聚苯乙烯;和其共聚物。这些可以单独或以两种以上的组合使用。例如,在使用由有机纤维形成的帆布作为增强材料层的情况下,帆布的经纱和纬纱可以由不同的材料形成。

[0072] 注意增强材料层可以为未处理的有机纤维层,但是从改善本橡胶组合物层和增强材料层的粘接性的观点,优选为在其表面的至少一部分(例如,其整个表面)上包含含有间苯二酚、甲醛、间苯二酚和甲醛的缩合物、和胶乳的膜(下文也称为“RFL膜”)的增强材料层。

[0073] RFL膜可以例如通过以下得到:在与本橡胶组合物层层叠之前,将有机纤维的至少一部分(例如整个有机纤维)浸渍在包含间苯二酚、甲醛、间苯二酚和甲醛的部分缩合物、和胶乳的液体(下文也称为“RFL分散液”)中,并且将其进行热处理。此外,间苯二酚和甲醛的部分缩合物可以经由再固体化(resolidification)反应得到。从改善本橡胶组合物层和增强材料层的粘接性的观点,包含于RFL分散液中的胶乳的实例包括乙烯基吡啶胶乳、苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳(SBR胶乳)、天然橡胶胶乳、丙烯酸酯共聚物系胶乳、丁基橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳和氯丁二烯胶乳。这些可以单独或以两种以上的组合使用。

[0074] 此外,当制备RFL分散液时,必要时可以一起使用例如酸和碱等反应催化剂。

[0075] 注意对RFL分散液中的间苯二酚、甲醛、间苯二酚和甲醛的部分缩合物、和胶乳的质量比不特别限定。

[0076] 具体地,RFL膜可以通过以下得到:将例如帆布等有机纤维的一部分或全部浸渍在前述RFL分散液中,必要时通过使其经过辊之间或进行抽真空来除去多余的附着的液体,然后进行一阶段或多阶段的热处理。

[0077] 这里,为了加速反应和减少实际使用中的热收缩,热处理中的最终处理温度优选为180℃以上,特别优选200℃以上。

[0078] (除了本橡胶组合物层以外的橡胶层)

[0079] 此外,根据期望的橡胶制品的要求,本发明的层叠体可以在至少一个最外层上包

括除了本橡胶组合物层以外的橡胶层。例如,在将本发明的层叠体用于输送带的情况下,层叠体可以在最外层上包括能够起到覆盖橡胶的作用的橡胶层。这里,对能够起到覆盖橡胶的作用的橡胶层不特别限定。实例包括通过根据目的适当地混炼以下组分而得到的橡胶层:聚合物组分,其包含天然橡胶(NR)、丁二烯橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、异戊二烯橡胶(IR)、氯丁橡胶(CR)、三元乙丙橡胶(EPDM)、丁腈橡胶(NBR)、丁基橡胶(IIR)等,或其混合物;和例如硫磺等硫化剂、硫化促进剂、例如氧化锌等硫化促进剂助剂、软化剂、防老剂、防焦烧剂、加工助剂、润滑剂、炭黑、二氧化硅、碳酸钙、填料改性剂、增粘剂、着色剂等。注意覆盖橡胶的实例包括上覆盖橡胶和下覆盖橡胶,其可以为相同种类或不同种类的橡胶构件。

[0080] 此外,在其中本发明的层叠体在最外层上包括除了本橡胶组合物层以外的橡胶层的情况下,优选的是这样的橡胶层其内侧与本橡胶组合物层相邻。

[0081] (层叠体的制备)

[0082] 对用于将本橡胶组合物层、增强材料层和任选的除了本橡胶组合物层以外的橡胶层层叠的方法不特别限定,并且常规方法可以用于层叠。

[0083] 这里,在通过使用本橡胶组合物层和增强材料层用常规已知的压延工艺来层叠的情况下,可以首先制造包括橡胶组合物层-增强材料层-橡胶组合物层的层叠体A,并且直接使用该层叠体A、或可选地使用根据例如输送带等橡胶制品的必要特性通过将两个以上的层叠体A重叠而得到的层叠体B(即,在使用两个重叠的层叠体A的情况下,得到的是包括[橡胶组合物层-增强材料层-橡胶组合物层-橡胶组合物层-增强材料层-橡胶组合物层]的层叠体B)。此外,例如,在输送带的制造中,通过用常规方法将能够起到覆盖橡胶作用的前述橡胶层层叠至层叠体A或层叠体B的最外面,可以制备本发明的层叠体。注意用于制造输送带的前述层叠体B的实例包括通过将2至8个层叠体A重叠而得到的层叠体。

[0084] 此外,对用于将层叠的本橡胶组合物层和增强材料层、以及任选的本橡胶组合物层和除了本橡胶组合物层以外的橡胶层粘接的方法不特别限定。实例包括将层叠的本橡胶组合物层和增强材料层、和任选的除了本橡胶组合物层以外的橡胶层配置在预定的模具中,并且经由硫化来粘接(所谓的硫化粘接)。

[0085] 对硫化的温度不特别限定,并且可以根据目的适当地选择,但是从将本橡胶组合物层和增强材料层充分地粘接并且同时抑制过硫化的观点,优选为130℃至170℃。此外,对硫化时间不特别限定,但是优选适当地设定以使本橡胶组合物层和增强材料层充分地粘接,并且使热充分地传导至层叠体的中心部附近从而进行硫化。

[0086] 以该方式制备的层叠体具有彼此牢固地粘接的本橡胶组合物层和增强材料层、以及任选的本橡胶组合物层和除了本橡胶组合物层以外的橡胶层,由此当用作橡胶制品的构件时能够改善橡胶制品的耐久性,并且可以优选用作例如机动车用轮胎、输送带和软管等的需要具有高的耐久性的橡胶制品的构件。

[0087] <输送带>

[0088] 本发明的输送带包含本发明的前述层叠体。对本发明的输送带不特别限定,只要其使用本发明的层叠体即可。

[0089] 如上所述,在本发明的输送带中,将本橡胶组合物层和增强材料层、以及任选的本橡胶组合物层和除了本橡胶组合物层以外的橡胶层彼此牢固地粘接,由此本发明的输送带具有高的耐久性。此外,由于相同的原因,本发明的输送带还具有高的增强性能。

[0090] 实施例

[0091] 以下通过实施例更详细地描述本发明。然而,本发明不以任何方式受限于以下实施例并且可以进行不改变其要旨的适宜的改变。

[0092] <橡胶组合物的制备>

[0093] 通过使用班伯里密炼机,将加工助剂、润滑剂、硫磺、硫化促进剂和氧化锌以根据常规方法选择的量添加至如在表1和2中列出的配方(单位:质量份)中以制备未硫化橡胶组合物。

[0094] 关于制备的未硫化橡胶组合物,硫化时间和门尼粘度的评价根据以下步骤进行。

[0095] (90%硫化时间的测量)

[0096] 将切割为 $8 \pm 1\text{g}$ 重量的块状的未硫化橡胶组合物用作样品。通过使用该样品,其在 155°C 下的90%硫化时间($t_c(90)$)根据JIS K6300-2和ISO6502用硫化弹性仪(“CURELASTOMETER7”,由JSR corporation制造)来测定。

[0097] (门尼粘度的测量)

[0098] 将切割为 $8 \pm 1\text{g}$ 重量的块状的未硫化橡胶组合物用作样品。通过使用该样品,根据JIS K6300-1,用门尼粘度计(“RLM-4”,由Toyo Seiki Co.,Ltd.制造),在 127°C 下预热1分钟之后,转子以2rpm的速度开始旋转,并且门尼粘度由4分钟之后的扭矩测量。从可操作性的观点,测量的门尼粘度根据以下标准评价。结果在表1和2中列出。

[0099] 门尼粘度大于55...×

[0100] 门尼粘度为大于50且55以下...○

[0101] 门尼粘度为大于40且50以下...◎

[0102] 门尼粘度为35以上且40以下...○

[0103] 门尼粘度小于35...×

[0104] <增强材料层的制备>

[0105] 制备包括由聚对苯二甲酸乙二酯形成的经纱(捻数:16T/10cm,纱支数:83/5cm)和由尼龙形成的纬纱(捻数:12T/10cm,纱支数:32/5cm)的帆布。另一方面,通过依次混合和搅拌间苯二酚、福尔马林、水和碱类反应催化剂,部分地进行间苯二酚和甲醛的缩合反应,然后混合和搅拌SBR胶乳、乙烯基吡啶胶乳和水,制备了RFL分散液。然后,将上述整个帆布浸渍在得到的RFL分散液中。将浸渍后的帆布进行干燥和热处理直至最终处理温度落在 210°C 至 240°C 的范围内,并且得到在其表面上包括RFL膜的“未劣化的增强材料层”。注意当在未劣化的增强材料层中形成RFL膜时,调整RFL分散液直至以RFL膜中的SBR胶乳和乙烯基吡啶胶乳的总和计的胶乳浓度变为83质量%。

[0106] 进一步,制备了与以上相同的未劣化的增强材料层,并且将其在 40°C 和臭氧浓度为50pphm的臭氧槽中放置60分钟,以得到“劣化后的增强材料层”。

[0107] <层叠体样品的制备>

[0108] 通过使用前述未硫化橡胶组合物,厚度为0.7mm的橡胶组合物层用直径6英寸的压延辊制造。接下来,通过使用该橡胶组合物层和前述增强材料层,制备了[橡胶组合物层A-未劣化的增强材料层-橡胶组合物层B-未劣化的增强材料层-橡胶组合物层C-未劣化的增强材料层-橡胶组合物层D]的7层结构的未硫化层叠体样品。将该未硫化层叠体样品在预定的模具中、在 148°C 下硫化如上所述测定的 $t_c(90)$ 的1.5倍的时间,在室温下放置一晚,从而

得到硫化层叠体样品I。

[0109] 此外,以与上述相同的方法,制备了[橡胶组合物层A-劣化后的增强材料层-橡胶组合物层B-劣化后的增强材料层-橡胶组合物层C-劣化后的增强材料层-橡胶组合物层D]的7层结构的未硫化层叠体样品,以与上述相同的方法得到硫化层叠体样品II。

[0110] 注意前述橡胶组合物层A至D由相同种类的橡胶组合物制备。

[0111] 通过使用这些层叠体样品I、II,橡胶组合物层和增强材料层的粘接性根据以下步骤评价。

[0112] (橡胶组合物层和增强材料层的剥离试验)

[0113] 将前述层叠体样品沿径向切割至宽度为25mm,然后在橡胶组合物层B的一部分上用刀开出10mm至20mm的切口。通过使用由TSE Corporation制造的“自动橡胶万能试验机AC-10kN”从切口部进行剥离试验。这里,该试验中的剥离强度(N/25mm)在剥离角为90°且剥离速度为50mm/min下测量。然后,层叠体样品I和II的粘接性和剥离操作性根据以下评价。表1和2列出了该评价的结果。

[0114] -粘接性的评价-

[0115] 大于100N/25mm...◎

[0116] 100~80N/25mm...○

[0117] 小于80N/25mm...×

[0118] -剥离操作性的评价-

[0119] 300N/25mm以下...◎

[0120] 大于300N/25mm...×

[0121] 在该试验之后在增强材料层上残留的橡胶量(橡胶附着量)根据以下描述的方法评价。即,在与剥离后的橡胶组合物层B相邻的两个增强材料层中,关于通过观察而判断为具有更小的橡胶附着量的增强材料层,拍摄橡胶附着面作为样品照片。接下来,将拍摄的样品照片用图像处理软件进行橡胶组分和增强材料层组分的二值化处理和面积计算,其中橡胶在大于60%的面积中残留的情况评价为◎,其中橡胶在60%至40%的面积中残留的情况为○,并且其中橡胶在小于40%的面积中残留的情况为×。表1和2列出了该评价的结果。

[0122] 作为参考,图1(a)示出了使用实施例1的层叠体样品I的试验中的剥离面的示意图,并且图1(b)示出了使用实施例1的层叠体样品II的试验中的剥离面的示意图。同样地,图2(a)示出了使用比较例2的层叠体样品I的试验中的剥离面的示意图,并且图2(b)示出了使用比较例2的层叠体样品II的试验中的剥离面的示意图。这里,剥离面的颜色越深,表明残留的橡胶组合物越多,并且表明优异的粘接性而不发生橡胶组合物层和增强材料层之间的界面剥离。

[0123] [表1]

[0124]

		比较 例1	比较 例2	实施 例1	实施 例2	实施 例3	实施 例4	实施 例5	实施 例6	实施 例7	实施 例8	实施 例9	实施 例10	实施 例11	实施 例12
天然橡胶		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
丁苯橡胶		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
再生橡胶*1	异戊二烯橡胶	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	炭黑	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	其它	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
碳酸钙1 *2		82	82	82	82	82	82	82	82	5	10	10	10	50	120
碳酸钙2 *3		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
碳酸钙3 *4		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
碳酸钙4 *5		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
炭黑1 *6		44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
炭黑2 *7		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
炭黑3 *8		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
松香系树脂1 *9		0	1	3	5	10	15	18	0	5	3	5	15	5	3
松香系树脂2 *10		0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
门尼粘度的评价		×	×	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎
橡胶组合物层 和未劣化的增 强材料层的剥 离试验	剥离强度 (N/25mm)	150	148	147	150	165	185	210	159	290	281	285	286	220	123
	粘接性的评价	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	剥离操作性的 评价	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	橡胶附着量的 评价	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
橡胶组合物层 和劣化后的增 强材料层的剥 离试验	剥离强度 (N/25mm)	71	75	91	108	110	150	171	106	278	261	269	270	197	95
	粘接性的评价	×	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	剥离操作性的 评价	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	橡胶附着量的 评价	×	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎

[0125]

[表2]

[0126]

		实施 例13	实施 例14	实施 例15	实施 例16	实施 例17	实施 例18	实施 例19	实施 例20	实施 例21	实施 例22	实施 例23	实施 例24	实施 例25
天然橡胶		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
丁苯橡胶		60	60	60	60	60	65	65	65	65	65	60	60	60
再生橡胶*1	异戊二烯橡胶	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0	5	5	5
	炭黑	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0	0	0	0	0	2.5	2.5	2.5
	其它	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0	0	0	0	0	2.5	2.5	2.5
碳酸钙1 *2		120	120	140	82	82	82	82	82	10	120	0	0	0
碳酸钙2 *3		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	82	0	0
碳酸钙3 *4		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	82	0
碳酸钙4 *5		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	82
炭黑1 *6		44	44	44	0	0	44	44	44	44	44	44	44	44
炭黑2 *7		0	0	0	44	0	0	0	0	0	0	0	0	0
炭黑3 *8		0	0	0	0	44	0	0	0	0	0	0	0	0
松香系树脂1 *9		5	15	5	3	3	3	5	10	5	5	5	5	5
松香系树脂2 *10		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
门尼粘度的评价		◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
橡胶组合物层 和未劣化的增 强材料层的剥 离试验	剥离强度 (N/25mm)	110	115	98	156	281	149	146	141	288	101	125	170	140
	粘接性的评价	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	剥离操作性的 评价	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	橡胶附着量的 评价	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
橡胶组合物层 和劣化后的增 强材料层的剥 离试验	剥离强度 (N/25mm)	103	110	97	110	247	111	117	115	272	84	105	115	114
	粘接性的评价	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	剥离操作性的 评价	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	橡胶附着量的 评价	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎

[0127] *1再生橡胶...50质量%的异戊二烯橡胶、25质量%的炭黑、25质量%的其它(除了橡胶组分、炭黑、湿式二氧化硅、碳酸钙、和干式二氧化硅以外)

[0128] *2碳酸钙1...“NS#100”,由Nitto Funka Kogyo K.K.制造,平均一次粒径:2.1μm

[0129] *3碳酸钙2...“NS#200”,由Nitto Funka Kogyo K.K.制造,平均一次粒径:14.8μm

[0130] *4碳酸钙3...“SOFTON 3200”,由Shiraishi Calcium Kaisha,Ltd.制造,平均一

次粒径:0.7 μ m

[0131] *5碳酸钙4...“NS#500”,由Nitto Funka Kogyo K.K.制造,平均一次粒径:4.4 μ m

[0132] *6炭黑1...“SEAST V”,由Tokai Carbon Co.,Ltd.制造

[0133] *7炭黑2...“SHO-BLACK N330”,由Cabot Japan K.K.制造

[0134] *8炭黑3...“SEAST 6”,由Tokai Carbon Co.,Ltd.制造

[0135] *9松香系树脂1...“HAIROJIN S”,由Airekku K.K.制造,软化点:105 $^{\circ}$ C

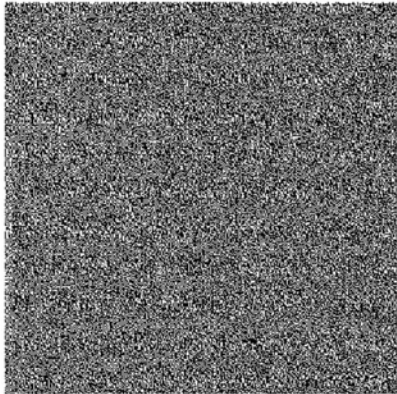
[0136] *10松香系树脂2...“PINE RESIN”,由Naitou Shouten Co.Ltd.制造,软化点:75 $^{\circ}$ C

[0137] 根据表1和2,在包含橡胶组合物的层和未劣化的增强材料层的剥离试验与包含橡胶组合物的层和环境劣化的增强材料层的剥离试验两者中,本发明的橡胶组合物带来80N/25mm以上的剥离强度,并且具有在增强材料层上残留的大的橡胶量,本发明的橡胶组合物可通过配混包含二烯系橡胶的橡胶组分、松香系树脂和炭黑得到,其中松香系树脂的配混量相对于100质量份的二烯系橡胶为3质量份以上。因此,应当理解的是本发明的橡胶组合物具有与未劣化的增强材料的优异的粘接性和与环境劣化的增强材料的优异的粘接性。另一方面,应当理解的是其中松香系树脂的配混量相对于100质量份的二烯系橡胶为小于3质量份的比较例1、2的橡胶组合物与环境劣化的增强材料的粘接性不足。这样的事实从图2(b)中的剥离面的颜色更浅也得以阐明。

[0138] 产业上的可利用性

[0139] 根据本发明,可以提供具有与增强材料、特别是环境劣化的增强材料的优异的粘接性的橡胶组合物。此外,根据本发明,可以提供使用前述橡胶组合物并且能够改善橡胶制品的耐久性的层叠体、和使用前述层叠体并且具有高的耐久性的输送带。

(a)



(b)

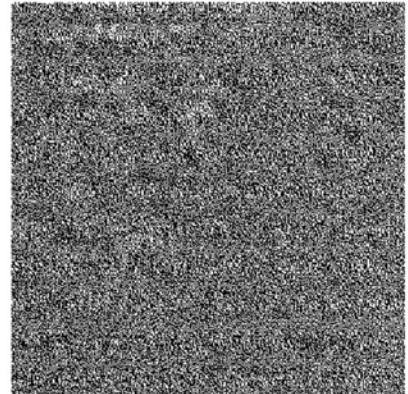
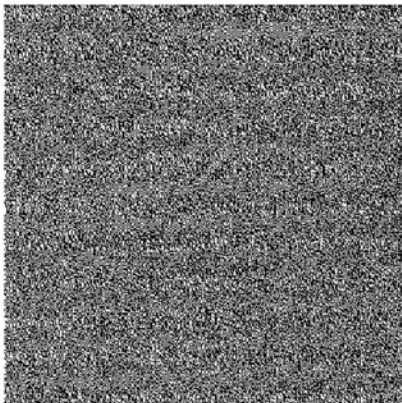


图1

(a)



(b)

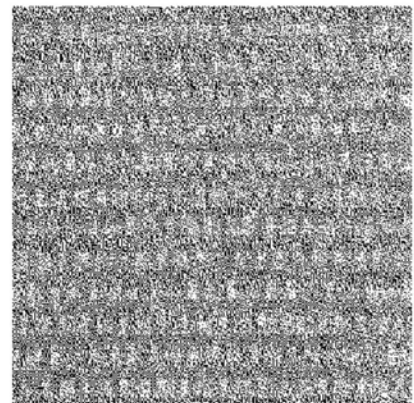


图2