

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3657634号
(P3657634)

(45) 発行日 平成17年6月8日(2005.6.8)

(24) 登録日 平成17年3月18日(2005.3.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B29D 31/00
C09J 5/02
C09J 163/00
D06M 11/51
D06M 11/74

B29D 31/00
C09J 5/02
C09J 163/00
D06M 11/51
D06M 11/74

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-223316
(22) 出願日 平成6年9月19日(1994.9.19)
(65) 公開番号 特開平8-85167
(43) 公開日 平成8年4月2日(1996.4.2)
審査請求日 平成13年7月11日(2001.7.11)

(73) 特許権者 000006714
横浜ゴム株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号
(74) 代理人 100080159
弁理士 渡辺 望稔
(74) 代理人 100090217
弁理士 三和 晴子
(72) 発明者 ▲高▼ 橋 修 二
神奈川県平塚市追分2番1号

横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
(72) 発明者 梁 取 和 人
神奈川県平塚市追分2番1号

横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム／コード複合体およびその製造方法ならびに繊維接着用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒径が50 μm以下の、グラファイト微粒子または二硫化モリブデンもしくはグラファイト微粒子と二硫化モリブデンとの混合物である固体微粒子潤滑剤と、ゴムラテックスおよび／またはウレタン樹脂である被膜形成成分と、水溶性エポキシ樹脂とを含有する水分散液であり、前記固体微粒子潤滑剤の含有量が接着剤中の樹脂固形分100重量部に対して5～80重量部である繊維接着用組成物を表面に塗布、乾燥してなる繊維フィラメント束および／またはストランドを撚ってなる繊維コード、あるいはさらに接着剤で処理されてなる繊維コードが、ゴム構造体中に埋設されていることを特徴とするゴム／コード複合体。

【請求項2】

前記繊維フィラメント束および／またはストランドが芳香族ポリアミド繊維からなるものである請求項1に記載のゴム／コード複合体。

【請求項3】

粒径が50 μm以下の、グラファイト微粒子または二硫化モリブデンもしくはグラファイト微粒子と二硫化モリブデンとの混合物である固体微粒子潤滑剤と、ゴムラテックスおよび／またはウレタン樹脂である被膜形成成分と、水溶性エポキシ樹脂を含有する水分散液であり、前記固体微粒子潤滑剤の含有量が接着剤中の樹脂固形分100重量部に対して5～80重量部である繊維接着用組成物を繊維フィラメント束および／またはストランドの表面に塗布、乾燥した後、この繊維フィラメント束および／またはストランドを撚って

、あるいはさらに繊維フィラメント束および/またはストランドを撚った物を接着剤で処理して、繊維コードとした後、この繊維コードをゴム組成物中に埋設して、このゴム組成物を加硫することを特徴とするゴム/コード複合体の製造方法。

【請求項4】

繊維フィラメント束および/またはストランドを撚って繊維コードとする際に用いられる繊維接着用組成物であって、粒径が50 μm以下の、グラファイト微粒子または二硫化モリブデンもしくはグラファイト微粒子と二硫化モリブデンとの混合物である固体微粒子潤滑剤と、ゴムラテックスおよび/またはウレタン樹脂である被膜形成成分と、水溶性エポキシ樹脂とを含有する水分散液であり、前記固体微粒子潤滑剤の含有量が接着剤中の樹脂固形分100重量部に対して5～80重量部であることを特徴とする繊維接着用組成物

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、コードを構成するストランド（繊維フィラメント束）間における摩擦による摩耗を防止して、耐久性を大幅に向上したゴム/コード複合体およびその製造方法、ならびに、このゴム/コード複合体および製造方法に用いられる繊維接着用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

芳香族ポリアミド繊維（アラミド繊維）、ナイロン繊維等の各種の繊維からなる繊維コード（以下、コードとする）をゴム製の構造体中に埋設した、いわゆるゴム/コード複合体が、コンベアベルト、タイミングベルト、タイヤ等の各種の用途に利用されている。

20

【0003】

このようなゴム/コード複合体に利用されるコードは、通常、ストランドを撚り合わせて最終的に用いられるコード状態とした後に、ゴムとコードとを加硫接着させるために、繊維用接着剤をそのコード表面に塗布することによって製造される。その後、接着剤が塗布されたコードを所定の形状に成形されたゴム組成物中に埋設し、ゴム組成物を加硫して一体化することにより、タイヤやコンベアベルトに代表されるゴム/コード複合体が製造される。

このようなゴム/コード複合体が優れた耐久性を有するように、コードとゴムとの接着改良や、コードの接着処理による柔軟性の改良、あるいはコードの収束性（繊維フィラメント束のホツレ防止）改良を目的として、各種の提案がなされている。

30

【0004】

例えば、特開昭56-2156号公報には、アラミド繊維からなるコードとゴムとの接着性を向上するために、ポリエポキシ化合物、ゴムラテックスおよびブロックダイソシアネートを含有する繊維接着用組成物をコードに塗布した後に、さらにレゾルシンホルマリソムラテックス（RFL）に浸漬処理する技術が開示されている。

また、特開昭58-60073号公報には、強力利用率の向上や柔軟性の向上を目的として、RFLにポリジメチルシロキサンを添加する技術が開示されている。

【0005】

40

さらに、アラミド繊維からなるコードのホツレを防止するために、特開昭58-5243号公報には、ポリエポキシ化合物と液状ゴムとを含有する繊維接着用組成物で処理した後に、RFLに浸漬処理する技術が、特開昭61-166838号公報には、下撚りを加えたストランドまたは引き揃えられたアラミド繊維にゴム糊を含浸塗布して熱処理し、さらにRFLで処理した後に、処理済の繊維を更に撚り合わせる技術が、それぞれ開示されている。

【0006】

ところで、本発明者らはゴム/コード複合体の耐久性に関して検討を重ねた結果、その耐久性を低下させる要因として、コードを構成するストランドのホツレ以外に、ストランド（最終コードを得る前段階の繊維フィラメント束の集合体）同士の摩擦による摩耗の間

50

題が大きいことを見出した。

コンベアベルト、タイミングベルトやタイヤ等の用途に利用されるゴム/コード複合体には、曲げ、引っ張り等の動きが、周期的あるいは非周期的に繰り返す。そのため、この動きによってコードを構成するストランド同士が擦れ合い、繊維が摩耗してしまう。

【0007】

このようなストランドの摩耗は、ゴム/コード複合体の耐久性を著しく低下させる。特に、アラミド繊維等の摩擦による毛羽立ち、いわゆるフィブリル化が発生し易い繊維からなるコードでは、大きな問題となる。

しかしながら、従来の技術は、前述のようにストランド同士の接着性やホツレを防止する技術に関するものが多く、ゴムとの接着性を保持しつつ、ストランド同士の摩擦による摩耗を改善する方法は知られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決することであり、ゴム/コード複合体を構成するゴムとコードとの接着性に優れ、しかもゴム/コード複合体の動的使用下における、コードを構成するストランド同士の摩擦に対する耐摩耗性にも優れたゴム/コード複合体およびその製造方法、ならびに、このゴム/コード複合体およびその製造方法に用いられる繊維接着用組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明のゴム/コード複合体は、粒径が50 μm以下の、グラファイト微粒子または二硫化モリブデンもしくはグラファイト微粒子と二硫化モリブデンとの混合物である固体微粒子潤滑剤と、ゴムラテックスおよび/またはウレタン樹脂である被膜形成成分と、水溶性エポキシ樹脂とを含有する水分散液であり、前記固体微粒子潤滑剤の含有量が接着剤中の樹脂固形分100重量部に対して5～80重量部である繊維接着用組成物を表面に塗布、乾燥してなる繊維フィラメント束および/またはストランドを燃ってなる繊維コード、あるいはさらに接着剤で処理されてなる繊維コードが、ゴム構造体中に埋設されていることを特徴とするゴム/コード複合体を提供する。

【0010】

また、本発明のゴム/コード複合体の製造方法は、粒径が50 μm以下の、グラファイト微粒子または二硫化モリブデンもしくはグラファイト微粒子と二硫化モリブデンとの混合物である固体微粒子潤滑剤と、ゴムラテックスおよび/またはウレタン樹脂である被膜形成成分と、水溶性エポキシ樹脂とを含有する水分散液であり、前記固体微粒子潤滑剤の含有量が接着剤中の樹脂固形分100重量部に対して5～80重量部である繊維接着用組成物を繊維フィラメント束および/またはストランドの表面に塗布、乾燥した後、この繊維フィラメント束および/またはストランドを燃って、あるいはさらに繊維フィラメント束および/またはストランドを燃った物を接着剤で処理して、繊維コードとした後、この繊維コードをゴム組成物中に埋設して、このゴム組成物を加硫することを特徴とするゴム/コード複合体の製造方法を提供する。

【0011】

さらに、本発明の繊維接着用組成物は、繊維フィラメント束および/またはストランドを燃って繊維コードとする際に用いられる繊維接着用組成物であって、粒径が50 μm以下の、グラファイト微粒子または二硫化モリブデンもしくはグラファイト微粒子と二硫化モリブデンとの混合物である固体微粒子潤滑剤と、ゴムラテックスおよび/またはウレタン樹脂である被膜形成成分と、水溶性エポキシ樹脂とを含有する水分散液であり、前記固体微粒子潤滑剤の含有量が接着剤中の樹脂固形分100重量部に対して5～80重量部であることを特徴とする繊維接着用組成物を提供する。

【0012】

また、本発明のゴム/コード複合体およびその製造方法ならびに繊維接着用組成物にお

10

20

30

40

50

いて、前記繊維フィラメント束および/またはストランドが芳香族ポリアミド繊維からなるものであるのが好ましい。

【0013】

以下、本発明のゴム/コード複合体およびその製造方法ならびに繊維接着用組成物について詳細に説明する。

【0014】

本発明のゴム/コード複合体は、コンベアベルト、タイミングベルト、Vベルト、タイヤ等、繊維フィラメント束および/またはストランドを撚ってなる繊維コード(以下、コードとする)がゴム構造体中に埋設されているものであり、公知のゴム/コード複合体にすべて利用可能である。

10

【0015】

コードの原材料、すなわちフィラメント(原糸)の材料には特に限定はなく、芳香族ポリアミド繊維(アラミド繊維)、ポリアリレート繊維、ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、ビニロン繊維等、ゴム/コード複合体に利用される公知の天然あるいは合成繊維がいずれも利用可能である。

中でも特に、アラミド繊維やビニロン繊維等のフィブリル化し易い繊維は好適に利用される。

【0016】

前述のように、コードはゴム/コード複合体におけるコードとゴムとの接着性を向上するために、ストランド表面に接着剤を塗布した後に、ストランドを撚って製造される。

20

ここで、本発明のゴム/コード複合体においては、ストランドを撚る際に使用する接着剤として、接着剤のみならず固体微粒子潤滑剤を含有する組成物、すなわち、本発明の繊維接着用組成物を用いる。

固体微粒子潤滑剤とは、表面滑性に優れた、球状、塊状等の微細粒子である。本発明は、繊維接着用組成物がこのような固体微粒子潤滑剤を含有することにより、ゴム/コード複合体のコードとゴムとの接着性を十分に確保した上で、ストランド同士の摩擦による摩擦を防止し、ゴム/コード複合体の耐久性を大幅に向上したものである。

【0017】

コードを作製する際にストランドの表面に塗布される接着剤は、通常、膜厚1~50μm程度の極薄い膜となる。このような接着剤層に固体微粒子潤滑剤が含有・分散されると、微粒子の多くはその一部が接着剤層から突出した状態となる。従って、ストランド同士が摩擦しても、接触するのは固体微粒子潤滑剤であり、ストランドそのものの摩擦を大幅に低減することができる。

30

しかも、固体微粒子潤滑剤はストランド表面を全面的に覆うことはないので、接着剤層の多くは露出した状態となる。従って、ゴムとストランドとの接着性は、十分に確保することができる。

【0018】

なお、ミシン糸などは縫製時のミシン糸と布との摩擦による糸の損傷防止や縫製性を円滑にする為に、ポリエチレンワックスやシリコンオイルを付着させることが知られているが、この技術ではゴムとの接着性は全く考慮されてはならず、ゴムとコードとの良好な接着性を得ることはできない。

40

また、合成繊維の紡糸延伸工程で用いられる繊維油剤の中にも、ガイドロール類との摩擦によるフィラメント切れを防ぐ目的でシリコンオイル等が添加されているが、この技術も、ゴムとの接着性を保持しながら動的な使用下におけるストランド同士の摩擦による摩擦を防止することはできない。

また、後の実施例でも示すが、この方法では、ストランドとゴムとの接着性が低く、そのためゴム/コード複合体の耐久性を確保できない。

【0019】

本発明において、固体微粒子潤滑剤としては、表面滑性、耐摩擦性等の点で、グラファイトの微粒子、二硫化モリブデンの微粒子、および両者の混合物が利用される。

50

【0020】

固体微粒子潤滑剤の径は、前述のように、通常は接着剤層の膜厚が1～50 μm程度であるので、固体微粒子潤滑剤の径は50 μm以下である。

また、固体微粒子潤滑剤の径は小さい方が好ましく、10 μm以下、より好ましくは1 μm以下とすることにより、ストランドの耐摩耗性、ストランド同士、ゴムとストランドとの接着性等の点でより好ましい結果を得る。

【0021】

繊維接着用組成物中の固体微粒子潤滑剤の含有量は、接着剤中の樹脂固形分100重量部に対して、5～80重量部、好ましくは10～50重量部である。

固体微粒子潤滑剤の含有量を5重量部以上とすることにより、ストランド間の摩擦力低減の効果をより確実に得ることができ、ストランドの摩耗による耐久性の低下を好適に防止することができる。また、固体微粒子潤滑剤の含有量を80重量部以下とすることにより、ゴムとストランドとの接着をより確実にすることができる。特に、固体微粒子潤滑剤の含有量を10～50重量部とすることにより、耐摩耗性およびゴムとストランドとの接着性のバランスの点でより好ましい結果を得る。

【0022】

本発明において、繊維接着用組成物の接着剤は、例えば、繊維材料がアラミド繊維である場合には、多価アルコール類のポリグリシジルエーテル化合物、多価フェノール類のポリグリシジルエーテル化合物等のポリエポキシ化合物[A]と、天然ゴムラテックス、スチレン・ブタジエン・コポリマーラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン・ターポリマーラテックス、ニトリルゴムラテックス、クロロプレンラテックス等のゴムラテックス[B]とを、好ましくは $[A] / ([A] + [B]) = 0.05 \sim 0.9$ の割合で含有する接着剤が好適に例示される。また、この接着剤においては、さらに、ブロックポリイソシアネート化合物[C]すなわちポリイソシアネート化合物とブロック化剤との付加化合物や熱硬化型水系ウレタン樹脂を、 $[C] / ([A] + [B]) = 0.1 \sim 1.0$ の割合で含有するのが好ましい。なお、これらの接着剤のうち、非水溶性樹脂を用いる場合には、公知の界面活性剤を添加して、水分散液として使用してもよい。このような接着剤は、前述の特開昭56-2156号公報に詳述されている。

さらに、繊維材料がアラミド繊維である場合には、前述の特開昭58-60073号、同58-5243号、同61-166838号の各公報に開示される接着剤も、好適に利用可能である。

【0023】

さらに、繊維材料がナイロンやビニロン（ポリビニルアルコール樹脂）であれば、レゾルシンホルマリンゴムラテックス（RFL）と潤滑剤と含有する接着剤が；繊維材料がポリエステルであれば、前記のアラミド繊維と同様の接着剤や、パラクロロフェノールとホルマリンおよびレゾルシンの反応物であるバルカボンド（バルナックス社製）とRFLとを含有する接着剤が；それぞれ例示される。

ここで、接着剤として必須な成分は、固体微粒子潤滑剤を接着剤被膜に固定させるための、被膜形成成分である。すなわち、上記の例示で示されるゴムラテックスやウレタン樹脂である。

エポキシ樹脂は、それ単独では固体微粒子潤滑剤を接着被膜に固定する能力に劣る。従って、ゴムラテックスやウレタン樹脂を併用することが必要である。

【0024】

繊維接着用組成物は、水溶性エポキシ樹脂、被膜形成成分および固体微粒子潤滑剤を水に溶解・分散して調製される。このような繊維接着用組成物をストランドに塗布、乾燥することにより、ストランド表面に繊維接着用組成物の層が形成される。この場合、前述のアラミド繊維の接着剤のように、接着剤に界面活性剤を添加して、水分散性液として用いる。

また、溶剤と繊維接着用組成物の量比（固形分量）には特に限定はなく、接着剤の種類、接着剤の繊維への付着量を加味して、利用する塗布方法に応じて好適に塗布できる量比

10

20

30

40

50

を決定すればよい。

【0025】

本発明のゴム/コード複合体は、このような繊維接着用組成物を塗布、乾燥、熱処理されたストランドを撚ったコードがゴム構造体中に埋設されてなるものであるが、好ましくは、作製したコードを、さらに、潤滑剤を含有しない接着剤で処理した後、ゴム構造体中に埋設するのが好ましい。

【0026】

処理方法としては、接着剤を含む溶液にコードを浸漬、あるいは同溶液をスプレー塗布し、乾燥、熱処理する方法が例示される。

また、利用する接着剤としては、前述の各種の繊維材料に応じた接着剤から固体微粒子潤滑剤をも除いたものや、レゾルシンホルマリンゴムラテックス(RFL)が好適に例示される。また、各種の市販のゴムと繊維との接着剤も好適に利用可能であり、例えば、ケムロック(ロードファーイースト社製)、メタロック(東洋化学研究所社製)等が好適に例示される。

【0027】

このようなゴム/コード複合体を製造する本発明の製造方法について、以下に述べる。

前述のように、水に水溶性エポキシ樹脂、被膜形成成分および固体微粒子潤滑剤を溶解・分散して繊維接着用組成物を調製する。調製方法には特に限定はなく、通常の塗料や接着剤組成物と同様でよい。

この繊維接着用組成物を、ストランド(繊維フィラメント束)に塗布、乾燥して、ストランドに繊維接着用組成物の層を形成する。

なお、塗布方法には特に限定はなく、スプレー法、ディップ(浸漬)法、等、公知の方法がいずれも利用可能である。

【0028】

このようにして繊維接着用組成物が付着したストランドを撚って、コードとする。撚糸方法には特に限定はなく、公知の方法がすべて利用可能である。

また、前述のように、本発明においては、好ましくは、このようにして作製したコードを、さらに、潤滑剤を含有しない接着剤で処理し、乾燥、熱処理するのが好ましい。

【0029】

このようにして得られたコードを、所定形状に成形されたゴム組成物中に埋設し、ゴム組成物を加硫することによって、本発明のゴム/コード複合体が作製される。例えば、コンベアベルトであれば、ゴム組成物を板状に成形し、2枚の板状ゴム組成物で前述のコードを挟持し、加圧しつつ加熱して、ゴム組成物を加硫すればよい。

【0030】

なお、ゴム組成物の種類にも特に限定はなく、コンベアベルト、タイミングベルト、Vベルト、タイヤ等、ゴム/コード複合体の種類に応じて、通常使用されているものが全て利用可能である。

【0031】

以上、本発明のゴム/コード複合体およびゴム/コード複合体の製造方法、ならびに繊維接着用組成物について詳細に説明したが、本発明は上述の例に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、各種の変更および改良を行ってもよいのはもちろんである。

【0032】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をより詳細に説明する。

<実施例1>

〔発明例1〕

太さ1500Dのアラミド繊維(デュポン社製 ケブラー)に33回/10cmの下撚りを加え1500D/1のストランドを作成した。

次いで、水溶性エポキシ樹脂(グリセロールジグリシジルエーテル ナガセ化成工業社製 デナコールEX313 全固形分100%)を2乾燥重量部、SBRラテックス(日

10

20

30

40

50

本ゼオン(株)製 ニポールLX110 全固形分40%)を6乾燥重量部、更に、ブロックダイソシアネート(メチレン-ビス-(4-フェニルイソシアネート)、ユニロイヤルケミカル(株)製 L V B I 全固形分68%)を2乾燥重量部、さらに固体微粒子潤滑剤として平均粒子径0.1 μ mのグラファイト(予め水79重量部に界面活性剤1重量部を添加し、さらに20重量部のグラファイト微粒子を加え、ホモジェナイザーによって20%の水分散液として使用)を3乾燥重量部となるように、水に順次添加して溶解・分散し、合計100重量部で13%固形分の接着剤組成物の水分散液を作成した。

この接着剤組成物の水分散液に上記のストランドを浸漬し、120 で60秒乾燥した後、230 で60秒熱処理した。

さらに、この処理済ストランドを2本合わせ上撚りを33回/10cm加え、1500 D/2のコードを作成した。この上撚りを加えた1500D/2コードを公知のRFLに浸漬後、120 で60秒乾燥した後、230 で60秒熱処理を施した。 10

【0033】

〔従来例1〕

発明例1のアラミド繊維を用い、下撚り33回/10cmを加え未処理のストランドを作成した。さらに、未処理のストランド2本を合わせ上撚り33回/10cmを加えコードを作成した。

このコードを発明例1と同じエポキシ樹脂を2乾燥重量部、水に溶解した合計100重量部で2%固形分の水溶液に浸漬し、120 で60秒乾燥した後、230 で60秒熱処理を施した。さらに、発明例1で用いたRFLに浸漬し、120 で60秒乾燥した後、230 で60秒熱処理を施した。 20

【0034】

〔比較例1〕

発明例1と同様にアラミド繊維に下撚りを加えストランドを作成した。これを、発明例1で用いた接着剤組成物からグラファイトを除いたエポキシ樹脂、SBRラテックス、ブロックダイソシアネートを同様の配合量割合で調整した合計100重量部で10%固形分の接着剤水分散液に浸漬し、同様の乾燥熱処理を加えた。

さらに、この処理済ストランドを発明例1と同様に、2本撚り合わせ1500D/2のコードを作成し、RFLに浸漬し乾燥熱処理を施した。

【0035】

〔比較例2〕

発明例1と同様にアラミド繊維に下撚りを加えストランドを作成した。これを、従来例1で用いたエポキシ樹脂接着剤2乾燥重量部、水に溶解した合計100重量部で2%固形分の接着剤に浸漬し、同様の乾燥熱処理を加え処理済ストランドを得た。

さらに、このストランドを発明例1と同様に2本撚り合わせ1500D/2のコードを作成した後、発明例1と同様にRFLに浸漬し乾燥熱処理を施した。

【0036】

〔比較例3〕

発明例1と同様にアラミド繊維に下撚りを加えストランドを作成した。これを、従来例1で用いたエポキシ樹脂接着剤2乾燥重量部と発明例1で用いたグラファイトを3乾燥重量部となるよう水に溶解分散した合計100重量部で5%固形分の接着剤組成物の水分散液に浸漬し、同様の乾燥熱処理を加え処理済ストランドを得た。 40

さらに、このストランドを用いて発明例1と同様に2本撚り合わせ1500D/2のコードを作成した後、発明例1と同様にRFLに浸漬し乾燥熱処理を施した。

【0037】

発明例1、従来例1および比較例1~3の下撚りが加えられた1500D/1のストランドを用いて、以下の方法で繊維間摩擦力の測定と繊維の摩耗耐久性を測定し、また、下撚りを加えたストランド2本に上撚りを加えて作成した1500D/2コードを用いて、以下の方法で接着力を測定した。

【0038】

〔繊維間摩擦力の測定〕

500mm長さのストランドを用い、円周が200mmとなるように輪を作成しストランドの交差部で長さ5cmの間に5回の結びを作る。ストランドの両端をオートグラフ(島津製作所(株)製)にて、50mm/分のスピードで引っ張り、輪の円周が100mmになるまでに発生した力を平均し繊維間摩擦力とした(図1参照)。

【0039】

〔繊維の摩耗耐久性の測定〕

ストランド1本を直径20mmの鉄棒に、1回巻き付け、ストランドの片端を固定し、一方の片端には質量500gの重りをぶら下げる。鉄棒を500rpmにて2分間回転させ、ストランドを鉄棒表面で摩耗させる。その後、ストランドをJIS L1017化学繊維タイヤコード試験法の引っ張り試験に従って引っ張り強さを測定する。

残存引っ張り強さ(残存強度)の高い方が、繊維の摩耗耐久性が高い(図2参照)。

【0040】

〔接着力の測定〕

JIS L1017化学繊維タイヤコード試験法の引き抜き試験A法(Tテスト)に準拠して接着力を測定した。処理済コードを下記に示す未加硫ゴム組成物に埋め込み、深さが8mmとなるように埋設し、148で30分加硫した後、ゴムからコードを引き抜く力を測定した。

未加硫ゴム組成物は、天然ゴム100重量部に対して、亜鉛華5重量部、ステアリン酸2重量部、カーボンブラック60重量部、オアロマチックオイル7重量部、イオウ2.25重量部、加硫促進剤1重量部を配合してなるものである。

以上の結果を下記表1に示す。

【0041】

表 1

	実施例1	従来例1	比較例1	比較例2	比較例3
繊維間摩擦力(gf)	13.0	5.0	65.0	6.0	3.0
残存強度(kgf)	22.1	13.5	16.9	15.0	17.2
接着力(kgf/8mm)	16.4	14.2	16.8	13.7	12.3

【0042】

表1に示されるように、従来例1で示されるコードは、通常行われているアラミド繊維の接着処理方法、すなわち、コード状にしてから接着処理を施すために、未処理状態でのストランド同志の摩擦力は小さいが、未処理であるために摩耗性に著しく劣る結果を与えている。一方、比較例1は発明例1の接着組成物からグラファイトを除去しており、ストランド同志の摩擦力が著しく高くなる。その結果、摩耗耐久性は発明例1に比較し大きく劣っている。比較例2はストランド段階でエポキシ樹脂のみを付着させているので、摩擦力は従来例1と同等に低い、摩耗耐久性は発明例より大きく劣る。比較例3はエポキシ樹脂とグラファイトを用いた処理であり、摩擦力は最も下がる。しかし摩耗耐久性は発明例より劣り、また接着力も従来例より低い結果を与えている。

このように、発明例1はストランド同志の摩擦力も低く、さらに繊維の摩耗耐久性に優れているだけでなく、ゴムとの接着性は従来例1よりも明らかに良好な結果を与えること

10

20

30

40

50

が明らかである。

【0043】

また、この結果は、固体潤滑剤を単に接着剤に添加するだけでは、必ずしも全ての特性を満足することができないことも示している。

すなわち、発明例1と比較例3では接着に著しい差が認められており、これは特に水溶性エポキシ樹脂のようなものだけを用いた場合には、固体潤滑剤層を十分その接着剤被膜に保持することが実質的に不可能な結果、接着層表面に保持されない潤滑剤層が単に付着し、これが接着性低下の原因となっていると考えられる。従って、発明例1に示すようなゴムラテックスのような被膜形成性能の高い樹脂類やゴム分が含まれていることが重要である。

10

【0044】

なお、本発明例では、被膜形成成分としてゴムラテックスを用いているが、ゴムラテックスの代わりに熱反応型のウレタン樹脂を用いてもよい。

また、発明例ではストランドを作成した後で、本発明処理を施しているが原糸段階で処理してもよい。また、発明例では1500d/2のコードを最終的に用いているが、より太いコードあるいはロープを必要とする場合、最後に撚り合わせる1つ前の段階のストランドで処理を施してもよい。

【0045】

<実施例2>

発明例1の接着剤組成物のうち、潤滑剤を下記表2に示される各種のものに変えた以外は、全く同様にしてストランドおよびコードを作製し、同様にして繊維間摩擦力、摩耗耐久性、および接着力を測定した。

20

その結果を表2に示す。表中の潤滑剤の中でポリエチレンワックスエマルジョンとポリジメチルシロキサンは液体系の潤滑剤であり、市販品を使用した。その他の固体微粒子潤滑剤は、グラファイト微粒子と同様の方法で水分散液を作成し使用した。

【0046】

表 2

固体微粒子潤滑剤 (平均粒径)	超高分子量ポリ エチレン (5 μm)	テフロン微粒子 (3 μm)	二硫化モリブデ ン (1 μm)
繊維間摩擦力(gf)	16.0	14.0	15.0
残存強度(kgf)	20.1	19.5	21.4
接着力(kgf/8mm)	15.3	15.5	16.3
固体微粒子潤滑剤 (平均粒径)	二硫化モリブデ ン/グラファイ ト混合*	ポリエチレンワ ックス (比較)	ポリジメチルシ ロキサン (比較)
繊維間摩擦力(gf)	12.0	7.0	10.0
残存強度(kgf)	23.1	19.7	20.3
接着力(kgf/8mm)	16.7	5.8	7.1

* : 重量比で1 : 1の混合物

【0047】

表2に示されるように、液体系の潤滑剤ポリエチレンワックスやポリジメチルシロキサン(シリコンオイル)は、繊維間の摩擦力を低減し、繊維の摩耗耐久も改良する効果があるが、接着性を著しく阻害しゴムとの複合体には使用不可能なレベルである。潤滑剤を配合した接着剤組成物で処理した後、さらにRFL処理を施したにもかかわらず、接着力が低下するのは、これらが液体系(少なくともゴムと接着加硫時の高温下ではポリエチレンワックスは液体状態であると考えられる)のために、RFL層へ移行しゴムとの接着阻害を起こしたためであると考えられる。

一方、固体微粒子潤滑剤はいずれも良い結果を与えるが、グラファイトと同様に無機系の二硫化モリブデンやそれとグラファイトの混合物はより良好な結果を与えていることがわかる。

【0048】

<実施例3>

発明例1の接着剤組成物の中でグラファイト微粒子の添加量を変える以外は全く同様にしてストランドおよびコードを作製し、同様にして繊維間摩擦力、摩耗耐久性、および接

10

20

30

40

50

着力を測定した。

その結果を表 3 に示す。

【 0 0 4 9 】

表 3

グラファイト／接着剤* 比	0/100	2/100	5/100	10/100
繊維間摩擦力(gf)	65.0	61.0	43.1	30.3
残存強度(kgf)	16.9	17.3	19.2	20.1
接着力(kgf/8mm)	16.8	16.9	16.5	16.6
グラファイト／接着剤* 比	30/100	50/100	80/100	100/100
繊維間摩擦力(gf)	13.0	12.0	11.0	11.0
残存強度(kgf)	22.1	22.7	22.5	22.8
接着力(kgf/8mm)	16.4	15.9	14.4	12.2

*：固形分重量比、但し、接着剤はグラファイトを含まない接着剤固形分

【 0 0 5 0 】

表 3 に示すように、接着剤固形分 100 重量部に対して、固体微粒子潤滑剤固形分の添加重量部が 5 部未満の場合、潤滑剤の添加効果が低く、用途によっては十分な摩擦力に低減効果、繊維の摩耗耐久性の改善効果を得ることができない場合もある。一方、80 部を超えても摩擦力や摩耗耐久性のさらなる改良は得られず、むしろ接着力が低下する傾向にある。また、潤滑剤の添加量は接着剤 100 部に対して 10 部から 50 部がより好ましいことがわかる。

【 0 0 5 1 】

< 実施例 4 >

発明例 1 の接着剤組成物の中でグラファイト微粒子の粒径を変えた以外は発明例 1 と全く同様にしてストランドおよびコードを作製し、同様にして繊維間摩擦力、摩耗耐久性、および接着力を測定した。

その結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 2 】

表 4

グラファイト微粒子の 平均粒径 (μm)	0.1	5	10	45
繊維間摩擦力(gf)	13.0	15.0	14.0	14.0
残存強度(kgf)	22.1	21.7	22.3	21.4
接着力(kgf/8mm)	16.4	15.7	15.2	14.5

【0053】

表4に示されるように、粒径が45 μm でも前記実施例1で示した従来例1と同等の接着性が確保できる。従って、粒径は50 μm 以下であればよいが、10 μm 以下が好ましいことがわかる。

【0054】

<実施例5>

発明例1の処理済アラミド繊維コード1500D/2および従来例1、比較例1の処理済アラミド繊維コードを用い、ゴム中での疲労性を確認した。

疲労試験は、以下の方法で行った。接着試験に用いた未加硫ゴムを厚み2mm、幅20mm、長さ600mmのゴムシート上にコードを平行に10本、ゴムシートの長さ方向に並べた後、その上に同じゴムシートを貼り合わせプレス加硫を148で30分実施したものを疲労試験に用いた。

上記コード埋設ゴムシートをJIS L1017化学繊維タイヤコード試験法に記載された曲げ疲労試験法(ファイヤストーン型)に準拠し、曲げ疲労を行った。100万回の屈曲疲労を実施した後、ゴム中からコードを採取し、引っ張り強さを求め、強度保持率を測定した。

疲労試験後の強度保持率は、従来例1が75%、比較例1が82%であったのに対して、発明例1は97%と明らかに良好な疲労性を示した。

【0055】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明によれば、ゴム/コード複合体を構成するゴムとコードの接着性に優れ、しかもゴム/コード複合体の動的使用下における、ストランド同士の摺動による耐摩耗性にも優れたコードを実現でき、優れた機械的強度と耐久性とを有するゴム/コード複合体を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 繊維間摩擦力の測定方法の概念図である。

【図2】 繊維の摩耗耐久性の測定方法の概念図である。

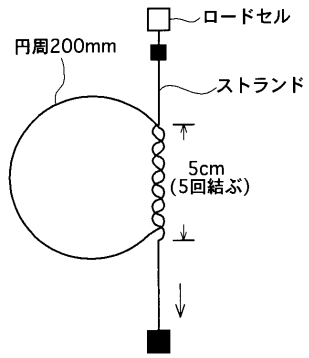
10

20

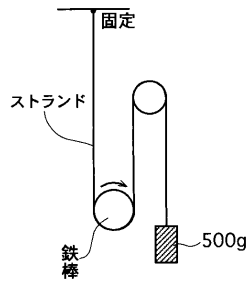
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I
D 0 6 M 15/55	D 0 6 M 15/55
// B 2 9 K 21:00	B 2 9 K 21:00
D 0 6 M 101:36	D 0 6 M 101:36

審査官 杉江 渉

(56) 参考文献 特開昭 6 1 - 1 6 6 8 3 8 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 7 5 6 7 5 (J P , A)
特開平 0 3 - 2 4 9 2 8 0 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 3 0 4 6 6 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 6 6 8 3 8 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 7 5 6 7 5 (J P , A)
特開平 0 3 - 2 4 9 2 8 0 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 3 0 4 6 6 (J P , A)
特開昭 0 6 - 0 1 0 2 7 3 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 0 9 4 5 8 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 1 7 6 2 8 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 6 9 4 3 7 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

B29D 31/00
C09J 5/02
C09J163/00
D06M 11/51
D06M 11/74
D06M 15/55