(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-225178
(P2004-225178A)
(43)公開日　平成16年8月12日(2004.8.12)

(51)Int.Cl.[7]	FI	テーマコード（参考）
D06M 15/55	D06M 15/55	4L033
D02G 3/02	D02G 3/02	4L036
D02G 3/28	D02G 3/28	
D02G 3/48	D02G 3/48	
D06M 15/693	D06M 15/693	

審査請求 未請求　請求項の数 10　OL　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2003-12009 (P2003-12009)
(22)出願日　平成15年1月21日 (2003.1.21)

(71)出願人　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目２番１号
(72)発明者　眞鍋　隆雄
愛知県岡崎市矢作町字出口１番地　東レ株式会社岡崎工場内
(72)発明者　谷口　雅春
愛知県岡崎市矢作町字出口１番地　東レ株式会社岡崎工場内

Fターム(参考)　4L033 AA09 AB03 AC11 CA49 CA68
4L036 MA04 MA33 PA21 PA26

(54)【発明の名称】ゴム補強用炭素繊維コード

(57)【要約】
【課題】本発明は、撚りによる強力損失を最小限にとどめて、高い引張強力を示し、かつゴム中における繰り返しの引張り、圧縮、せん断等の変形に耐えうる耐疲労性の優れたゴム補強用炭素繊維コードを提供せんとするものである。
【解決手段】本発明のゴム補強用炭素繊維コードは、単位長さ当たりの重量が０．３～１．２ｇ／ｍの炭素繊維束に、ゴムおよびエポキシ樹脂を含む樹脂組成物が含浸した下撚りと上撚りを有する諸撚りコードであって、該諸撚りコードの下撚りおよび上撚り係数が下記式を満足し、かつ炭素繊維束の結節強度が５００～１０００ＭＰａであることを特徴とするものである。
１００≦上撚り係数≦９００
０．５×上撚り係数≦下撚り係数≦１．５×上撚り係数
ただし、撚り係数＝［Ｎ×（Ｄ）$^{1/2}$］
Ｎ：撚り数（回／１０ｃｍ）
Ｄ：ゴム補強用炭素繊維コードの総繊度（ｄｔｅｘ）
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
単位長さ当たりの重量が０．３～１．２ｇ／ｍの炭素繊維束に、ゴムおよびエポキシ樹脂を含む樹脂組成物を含浸し、下撚りをかけた樹脂組成物含浸炭素繊維束を複数本引き揃えて上撚りをかけた諸撚りのゴム補強用炭素繊維コードであって、下撚りおよび上撚り係数が下記式を満足し、かつ該炭素繊維束の結節強度が５００～１０００ＭＰａであることを特徴とするゴム補強用炭素繊維コード。
１００≦上撚り係数≦９００
０．５×上撚り係数≦下撚り係数≦１．５×上撚り係数
ただし、撚り係数＝［Ｎ×（Ｄ）$^{１／２}$］
Ｎ：撚り数（回／１０ｃｍ）
Ｄ：ゴム補強用炭素繊維コードの総繊度（ｄｔｅｘ）
【請求項２】
前記炭素繊維束１００重量部に対して、前記樹脂組成物が１０～６０重量部含浸されてなることを特徴とする請求項１に記載のゴム補強用炭素繊維コード。
【請求項３】
前記炭素繊維束が無撚糸または解撚糸であることを特徴とする請求項１または２に記載のゴム補強用炭素繊維コード。
【請求項４】
前記炭素繊維束の引張強度が４０００ＭＰａ以上であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のゴム補強用炭素繊維コード。
【請求項５】
前記炭素繊維束を構成する単繊維の断面形状が、実質的に真円状であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のゴム補強用炭素繊維コード。
【請求項６】
前記炭素繊維束の破断伸度が、１．７～２．５％であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載のゴム補強用炭素繊維コード。
【請求項７】
前記樹脂組成物１００重量％に対して、ゴムの含有量が２０～８０重量％であることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載のゴム補強用炭素繊維コード。
【請求項８】
前記樹脂組成物１００重量％に対して、エポキシ樹脂の含有量が２０～８０重量％であることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載のゴム補強用炭素繊維コード。
【請求項９】
表面にゴム糊が付着されていることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載のゴム補強用炭素繊維コード。
【請求項１０】
前記炭素繊維束１００重量部に対して、前記ゴム糊が１～２０重量部付着してなることを特徴とする請求項１～９のいずれかに記載のゴム補強用炭素繊維コード。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、タイヤ、ベルト、ホース等の各種ゴム製品の補強材として好適に使用できるゴム補強用炭素繊維コードに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来、タイヤ、ベルトなどの繊維・ゴム複合体製品（以下、ゴム製品と呼ぶ）の補強用コードとしては、ポリε－カプロラクタム繊維やポリヘキサメチレンアジパミド繊維に代表されるポリアミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維に代表されるポリエステル繊維、および芳香族ポリアミド繊維などの合成繊維が主として用いられている。

【０００３】
一方、高弾性率、高強度、寸法安定性、耐熱性、耐薬品性等の性能のバランスが他の繊維に比較し、優れた特性を有する炭素繊維は、ゴム補強用コードに好適に用いられる可能性があり、従来より検討が行われている。しかしながら、炭素繊維は、上記合成繊維に比べ伸長・圧縮変形、屈曲変形等の変形に対する耐疲労性が劣るという問題を有している。
【０００４】
また、マルチフィラメント糸を撚り合わせてコード化する場合、各フィラメントはマイグレーションにより限られた長さ範囲でフィラメント長さに違いができる。高伸度の糸では切断伸度に比べて該長さの違いは極めて小さいので問題にならないが、炭素繊維では、各々のフィラメントが受ける応力に大きな違いが生じ、その結果、フィラメント糸全体の強力がでないため、非常に大きな問題となる。
【０００５】
炭素繊維の有する上記問題点、すなわち、撚りによる強力低下を最低限にとどめ、かつゴム中での耐疲労性、を改良する試みとして、規定範囲内の撚り係数の撚りを付与したのち、レゾルシンーホルマリンーラテックス（ＲＦＬ）を付着せしめる手法が開示されている（例えば、特許文献１参照）。また、規定の撚りを付与したのち、エポキシ化合物を介して比較的多量にＲＦＬを付着せしめる手法も開示されている（例えば、特許文献２参照）。また、炭素繊維束にＲＦＬを付着させた後、規定の撚りを加える手法（例えば、特許文献３参照）や、エポキシ／ゴムラテックス混合処理液を付着せしめる手法（例えば、特許文献４参照）も開示されている。
【０００６】
しかしながら、これら手法によっても、タイヤ、ベルト、ホース等のゴム材料用途において要求される耐疲労性は未だ不充分なレベルであった。
【０００７】
【特許文献１】
特開昭６１－１９２９４３号公報
【０００８】
【特許文献２】
特開昭５２－５６１８１号公報
【０００９】
【特許文献３】
特開昭５０－１０１６８６号公報
【００１０】
【特許文献４】
特開昭６０－１８１３６９号公報
【００１１】
【発明が解決しようとする課題】
したがって、本発明の課題は、ゴム補強用炭素繊維コードの撚りによる強力損失を最小限にとどめて、高い引張強力を示し、かつゴム中における繰り返しの引張り、圧縮、せん断等の変形に耐えうる耐疲労性の優れたゴム補強用炭素繊維コードの提供することにある。
【００１２】
【課題を解決するための手段】
上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を有する。即ち、単位長さ当たりの重量が０．３～１．２ｇ／ｍの炭素繊維束に、ゴムおよびエポキシ樹脂を含む樹脂組成物が含浸した下撚りと上撚りを有する諸撚りコードであって、該諸撚りコードの下撚りおよび上撚り係数が下記式を満足し、かつ炭素繊維束の結節強度が５００～１０００ＭＰａであることを特徴とするゴム補強用炭素繊維コードである。
【００１３】
１００≦上撚り係数≦９００
０．５×上撚り係数≦下撚り係数≦１．５×上撚り係数

ただし、撚り係数＝［Ｎ×（Ｄ）$^{1/2}$ ］
Ｎ：撚り数（回／１０ｃｍ）
Ｄ：ゴム補強用炭素繊維コードの総繊度（ｄｔｅｘ）

【００１４】
【発明の実施の形態】
本発明に用いる炭素繊維束は、その製造方法が限定されるものではなく、紡糸工程により前駆体繊維を得て、その後、耐炎化（熱安定化、不融化）工程、炭化（炭素化）工程を経て炭素繊維束としする公知の製造方法を用いることができる。さらに熱処理を施した黒鉛繊維束も本発明でいうところの炭素繊維束に含むものである。なお、かかる炭素繊維束を得るに際しての各工程の処理温度、昇温速度、処理速度、延伸比、張力などの条件は、目的とする炭素繊維束の特性によって適宜選択することができる。例えば前駆体繊維束を３００℃未満の空気中で耐炎化処理し、かかる耐炎化繊維を３００℃以上２０００℃未満の不活性雰囲気中で炭化処理して炭素繊維束としたものを用いることができる。更に２０００～３０００℃の不活性雰囲気中で熱処理してなる黒鉛繊維を用いることができる。

【００１５】
本発明に用いる炭素繊維束の前駆体繊維束としては、ポリアクリロニトリル、レーヨン、リグニン、ポリビニルアルコール、ポリアセチレン、ピッチなどを原料とする各種前駆体繊維束が挙げられるが、特にこれらに限定するものではない。高強度という点では、ポリアクリロニトリルを原料とした前駆体が好ましく用いられる。

【００１６】
前駆体繊維束を得るための紡糸方法としては、原料に応じて湿式紡糸、乾式紡糸、乾湿式紡糸、溶融紡糸などが挙げられる。操業性の点からは、湿式紡糸、乾湿式紡糸が好ましく用いられ、乾湿式紡糸がより好ましい。

【００１７】
さらに、製品目的によっては得られた炭素繊維束を仕上げ処理することが好ましい。かかる仕上げ処理には表面処理やサイジング剤の付与などが含まれる。かかる表面処理の方法としては、気相中での加熱、紫外線等による酸化、液相中で酸化剤を用いた化学的酸化又は水溶液中で電気化学的手法により酸化する方法などが挙げられる。かかる処理によりゴム補強用炭素繊維コードの強化繊維として用いる場合の樹脂との親和性、例えば接着性、濡れ性、分散性等の表面特性を高められる。さらに、サイジング剤を付与することにより集束性を増し、繊維の取り扱いが容易となる。

【００１８】
本発明において用いる炭素繊維束は、その単位長さあたりの重量が０．３～１．２ｇ／ｍであることが必要であり、好ましくは０．４～１．１ｇ／ｍ、より好ましくは０．５～１．０ｇ／ｍであるのが良い。０．３ｇ／ｍ未満であると、撚糸時においてガイドローラーとの接触による炭素繊維束の損傷が起こりやすくなることがあり、また樹脂組成物の含浸処理工程においても同様の損傷が起こることがあり、また、ゴム補強用炭素繊維コードの解舒時にも損傷が起こやすく、結果としてゴム材料の補強効果が不足することがある。１．２ｇ／ｍを越えると炭素繊維束に樹脂組成物が充分に含浸されないことがあり、結果として耐疲労性が低下することがある。

【００１９】
一般に、炭素繊維束の形態としては、前駆体繊維の単糸を２本以上合わせて撚りをかけて熱処理して得られる有撚糸、有撚糸の撚りを解いて得られる解撚糸、前駆体繊維の単糸を２本以上合わせて実質的に撚りをかけずに熱処理を行って得られる無撚糸の三種類が存在するが、本発明で用いる炭素繊維束は、ゴム補強用炭素繊維コードの加工性を考慮すると無撚糸または解撚糸を用いることが好ましい。無燃糸または解撚糸を用いると、後述する炭素繊維束への樹脂組成物の含浸が十分に行われ、結果としてゴム補強用炭素繊維コードの耐疲労性が向上する。

【００２０】
さらに前記炭素繊維束は、それを構成する単繊維の断面形状が、実質的に真円状であるの

が良い。単繊維の断面形状が、それ以外の形状、例えば、楕円状、空豆状、三つ葉状等であると、単繊維同士の擦過が生じ易くなり、ゴム補強用炭素繊維コードの耐疲労性が低下してしまうことがある。
【００２１】
ここに「実質的に真円状である」とは、単繊維の断面の外接円の半径Ｒと内接円の半径ｒの比（＝Ｒ／ｒ）で定義される断面変形度が、１～１．１の範囲内であることをいう。
【００２２】
本発明のゴム補強用炭素繊維コードは、下撚りをかけた炭素繊維束を複数本引き揃えて上撚りかけたものであるが、ゴムおよびエポキシ樹脂を含む樹脂組成物が炭素繊維束に含浸されていることが必要である。かかる樹脂組成物の含浸により、炭素繊維単糸同士の擦過が抑制され、ゴム補強用炭素繊維コードとしたときの耐屈曲疲労性が向上するようになると考えられる。該樹脂組成物中にゴム成分が存在しないと、ゴム補強用炭素繊維コードの柔軟性が不足し、繰り返しの引張り、圧縮、せん断等の変形の際に応力が一点に集中しやすくなり、耐疲労性が不足することがある。該樹脂組成物中にエポキシ樹脂成分が存在しないと、ゴム基材との接着性が不足し、その結果耐疲労性が不足することがある。
【００２３】
本発明によるゴム補強用炭素繊維コードは、従来公知技術では見られない、優れた耐疲労性と高い引張強力を両立するものであるが、上記した条件を同時に満たすことが必要であり、いずれか１つの条件が外れても効果が得られない。
【００２４】
本発明において、炭素繊維束に含浸される樹脂組成物中に含まれるゴムの含有量は、樹脂組成物１００重量部に対して好ましくは２０～８０重量部であり、より好ましくは３０～７０重量部、特に好ましくは４０～６０重量部であるのがよい。２０重量部以上であると、ゴム補強用炭素繊維コードの柔軟性が低下することがなく、８０重量部以下であると、ゴム補強用炭素繊維コードの粘着性が過剰になて取扱い性が悪化することもない。
【００２５】
また、樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂の含有量は、樹脂組成物１００重量部に対して好ましくは２０～８０重量部であり、より好ましくは３０～７０重量部、特に好ましくは４０～６０重量部であるのがよい。２０重量部以上であると、ゴム補強用炭素繊維コードとゴム基材との界面の接着性が低下することがなく、８０重量部以上であると、コードの柔軟性が低下して耐疲労性が低下することがない。
【００２６】
本発明で用いられる樹脂組成物中のゴム成分は、未加硫固形ゴム、液状ゴム、ゴムラテックス等、その形状に限定されるものではないが、樹脂組成物の水分散体（処理液）を容易に調整できる観点からゴムラテックスを使用することが好ましい。ゴムラテックスを用いることで処理液が容易に調整できることに加え、処理液全体の粘度が下がり、炭素繊維束の内部への処理液の含浸が容易になり、樹脂組成物による炭素繊維単糸の保護の役割を果たしやすくなる。
【００２７】
ゴムラテックスとは一般に、高分子が水中に安定に分散しているものであり、処理液を炭素繊維束に含浸させせた後、コード中に残存する水分を加熱乾燥等により除去しておくのが好ましい。ゴム補強用炭素繊維コード中に水分が残存していると、耐疲労性を損なうボイドの原因となる場合がある。加熱乾燥の温度としては、１００～２７０℃の範囲が好ましく、１５０～２４０℃の範囲がより好ましい。
【００２８】
ゴムラテックスとしては、ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル－ブタジエンゴムラテックス、イソプレンゴムラテックス、ウレタンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、スチレン－ブタジエンゴムラテックス、天然ゴムラテックス、及びビニルピリジン－スチレン－ブタジエンゴムラテックス等が使用できる。中でも、アクリロニトリル－ブタジエンゴムラテックスやビニルピリジン－スチレン－ブタジエンゴムラテックス

は、耐疲労性の向上に特に効果的であり、好ましく用いられる。これらは単独でも使用できるし、混合して使用することもできる。

【００２９】

ゴムラテックスの種類は、ゴム補強用炭素繊維コードとしてゴム製品とするときの補強すべきゴム（以下、ゴム基材と呼ぶ）との相性により適宜選択することができる。例えば、ゴム基材として、天然ゴムを用いる場合には、処理液中の全ゴム成分１００重量％のうち、ビニルピリジン－スチレン－ブタジエンゴムラテックスに由来するゴム成分が５０重量％以上を占めることが好ましい。また、ゴム基材として、アクリロニトリル－ブタジエンゴムを用いる場合には、処理液中の全ゴム成分１００重量％中、アクリロニトリル－ブタジエンゴムラテックスに由来するゴム成分が、５０重量％以上を占めることが好ましい。

【００３０】

本発明で用いられる樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分としては、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するものであればいかなる化合物を用いても良い。

【００３１】

分子内にエポキシ基を２個以上有する化合物は特に限定されないが、例えば、分子内に水酸基を有する化合物から得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、分子内にアミノ基を有する化合物から得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、分子内にカルボキシル基を有する化合物から得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、分子内に不飽和結合を有する化合物から得られる環式脂肪族エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネートなどの複素環式エポキシ樹脂、あるいはこれらから選ばれる２種類以上のタイプが分子内に混在するエポキシ樹脂などを用いることができる。

【００３２】

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールＡとエピクロロヒドリンのようなハロゲン含有エポキシド類との反応により得られるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦと前記ハロゲン含有エポキシド類との反応により得られるビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビフェニルと前記ハロゲン含有エポキシド類との反応により得られるビフェニル型エポキシ樹脂、レゾルシノールと前記ハロゲン含有エポキシド類との反応により得られるレゾルシノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳと前記ハロゲン含有エポキシド類との反応により得られるビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、多価アルコール類と前記ハロゲン含有エポキシド類との反応生成物であるポリエチレングリコール型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール型エポキシ樹脂、ビス－（３，４－エポキシ－６－メチル－ジシクロヘキシルメチル）アジペート、３，４－エポキシシクロヘキセンエポキシドなどの不飽和結合部分を酸化して得られるエポキシ樹脂、その他ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、およびこれらのハロゲンあるいはアルキル置換体などが挙げられる。

【００３３】

中でも、ゴム補強用炭素繊維コードの柔軟性の観点から、環状構造を有しない脂肪族系エポキシ樹脂が好ましく、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなど多価アルコール類とエピクロロヒドリンとの反応物が好ましく用いることができる。

【００３４】

とりわけ、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルは、耐疲労性の向上に特に効果的であり、好ましく用いられる。

【００３５】

なお、本発明で用いられる樹脂組成物中には、ゴムおよびエポキシ樹脂以外に、カーボンブラック、シリカ等の無機充填剤、クマロン樹脂、フェノール樹脂等の有機充填剤、ナフテン系オイル等の軟化剤を必要に応じて含ませても良い。

【００３６】

本発明のゴム補強用炭素繊維コードは、炭素繊維束１００重量部に対して前記樹脂組成物が１０～６０重量部付着されていることが好ましく、より好ましくは１５～５５重量部、特に好ましくは２０～５０重量部であるのが良い。１０重量部未満であると含浸不良部分が生じ、樹脂による炭素繊維単糸の擦過防止効果が不十分となり、結果としてゴム補強用炭素繊維コードの耐疲労性が悪くなることがある。６０重量部を超えると、ゴム補強用炭素繊維コードが剛くなりすぎる傾向があり、屈曲変形による座屈が生じやすく、結果として耐疲労性が低下することがある。

【００３７】

上記の樹脂組成物を炭素繊維束に含浸させるが、本発明において、樹脂組成物を炭素繊維束へ含浸させる方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。例えば、樹脂組成物を適切な有機溶媒に溶解させた溶液に炭素繊維束を浸漬させ溶媒を除去する方法、樹脂組成物を水に分散させた水分散体に炭素繊維束を浸漬させ水を除去する方法、あるいは特開平９－２５５７９９号公報に開示されているように、溝付きローラーを使用して樹脂組成物を溝部に流し込み、炭素繊維束を溝部に接触させて、樹脂組成物を含浸せしめる方法などが挙げられる。製造現場での環境への影響、及び含浸処理の簡便性を考慮すると、樹脂組成物の水分散体（以下、処理液と呼ぶ）に炭素繊維束を浸漬した後、熱処理する方法（以下ディップ処理と呼ぶ）が好ましい。この熱処理は、炭素繊維束に含浸ないしは付着させた樹脂組成物を定着させるに足る温度であればよく、好ましくは１００～２７０℃にて数分間処理すればよい。

【００３８】

前記処理液は、適度な濃度に調整し、炭素繊維束のディップ処理に用いることができる。該処理液は、炭素繊維束への含浸性を高めるために、水を添加して、濃度を調整することができる。ここで、水とはイオン交換水を用いることが処理液の安定性の向上から好ましい。また、処理液はその濃度が好ましくは１０～６０重量％、より好ましくは２０～５０重量％が良い。１０重量％未満であると、炭素繊維束内部への樹脂組成物の含浸が不十分となり、耐疲労性が悪化することがある。６０重量％を超えると、処理液の保存安定性が悪くなることがあり、固形分の凝集、沈降がおこるためディップ処理が不可能になることがある。ここで、処理液の濃度とは、処理液に含まれる乾燥後の固形分の重量を、乾燥前の処理液の重量で除した値である。なお。該処理液は、その保存安定性を向上させるため、界面活性剤を混合したものも好ましく用いられる。

【００３９】

上記のような処理を施すことにより、炭素繊維束内部まで樹脂組成物が含浸され、炭素繊維単糸同士の擦過が防止されることにより、伸張、圧縮等の動的な変形に対する耐疲労性が向上するものと考えられる。

【００４０】

本発明において、炭素繊維束は、ＪＩＳ－Ｒ７６０１に基づいて測定される引張強度が、好ましくは４０００ＭＰａ以上であり、より好ましくは４４００ＭＰａＭＰａ、特に好ましくは４８００ＭＰａＭＰａであるのがよい。４０００ＭＰａ以上であると、ゴム材料が過大な応力を受けた際にもゴム補強用炭素繊維コードが破断しにくく、高度の耐疲労性が要求されるゴム材料用途に使用できる。なお、引張強度は高いほど好ましいが、少なくとも４５００ＭＰａあれば、本発明に用いる炭素繊維束としては十分である。

【００４１】

さらに前記炭素繊維束は、その破断伸度が好ましくは１．７～２．５％、より好ましくは１．８～２．３％、特に好ましくは１．９～２．３％であるのが良い。１．７％以上であると、過大な応力による変形を受けてもコードが破断しにくく、タイヤ、ベルト等の用途にも十分使用できる。２．５％以下であるとタイヤ、ベルト等用途での寸法安定性が不足することもない。

【００４２】

以上のような樹脂組成物含浸炭素繊維束に下撚りをかけ、それを複数本引き揃えて上撚りをかけてゴム補強用炭素繊維コードとする。

【００４３】
本発明のゴム補強用炭素繊維コードは、下撚りと上撚りを有する諸撚りコードであって、該諸撚りコードの下撚りおよび上撚り係数が下記式を満足することが必要である。
【００４４】
１００≦上撚り係数≦９００
０．５×上撚り係数≦下撚り係数≦１．５×上撚り係数
ただし、撚り係数＝［Ｎ×（Ｄ）１／２ ］
Ｎ：撚り数（回／１０ｃｍ）
Ｄ：ゴム補強用炭素繊維コードの総繊度（ｄｔｅｘ）
上撚り係数は強力、及び耐疲労性の点から限定され、１００未満であると、繰り返し変形を受けた際の圧縮歪みが分散されず、耐疲労性が低下することがある。９００を超えるとキンクが発生することがあり、強力低下につながることがある。さらには単繊維同士の擦過が生じることがあり、耐疲労性の低下につながることがある。下撚り係数も同様の要因から限定され、上記の範囲を満足することが必要である。
【００４５】
なお、撚りの付与は、樹脂組成物の炭素繊維束内部への含浸を促すため、開繊状態で樹脂組成物を含浸した後に下撚りを付与し、その後数本揃えて下撚りと逆方向の上撚りを付与することが好ましい。また、撚りの付与は通常用いられる撚糸方法を用いることができ、例えばリング撚糸機を使用することができるが、下撚りしたコードを数本引き揃えて上撚りを施す場合は、撚糸工程の安定性を高める目的から、ロープの製造工程に用いられているストランダーも好ましく使用される。
【００４６】
本発明において、炭素繊維束は、その結節強度が５００～１０００ＭＰａであることが必要であり、好ましくは６００～９００ＭＰａ、より好ましくは７００～８００ＭＰａであるのが良い。５００ＭＰａ未満であると、単糸同士の擦過による単糸切断が起こりやすくなり、結果としてゴム補強用炭素繊維コードの耐疲労性が不足し、タイヤ、ベルト等の用途に使用できないことがある。１０００ＭＰａを越えると炭素繊維束が剛直になりゴム補強用炭素繊維コードの柔軟性が不足することがある。なお、ここでいう結節強度とは後述するように、ＪＩＳ Ｌ１０１３－１９８１に準じて試料のつかみ間の中央に結節をつくり、測定した引張強度である。
【００４７】
本発明においては、ゴム補強用炭素繊維コードとゴム基材との接着性をさらに向上させるため、前記ゴム補強用炭素繊維コード表面にゴム糊が付着されていることが好ましい。
【００４８】
本発明で用いることができるゴム糊とは、ゴム配合物、およびイソシアネート化合物を必須成分とする組成を溶媒に溶かしたものを言う。ゴム配合物とは、ゴムの他に加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤などの添加剤を含んだものを指す。
【００４９】
ゴムとしては、特に限定されないが、例えば天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレン酢ビゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、アルキル化クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロルヒドリンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム等がある。
【００５０】
また、加硫剤としては、硫黄、硫黄化合物および有機過酸化物があるが、硫黄化合物としては塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド等があるが、一般的には硫黄が使用される。
【００５１】
また、加硫剤の有機過酸化物としては、例えばジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ

－ブチルパーオキサイド）－ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－ヘキサン－３，１，３－ビス－（ｔ－ブチルパーオキシ－イソプロピル）ベンゼン、１，１－ジ－ｔ－ブチルパーオキシ－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ジ－ｔ－ブチルパーオキシシクロヘキサン、４，４－ジ－ｔ－オキシパレリック酸－ｎブチル、２，２－ジ－ｔ－ブチルパーオキシブタン等が挙げられる。

【００５２】

加硫剤としては、架橋反応を引き起こすものであれば特に有機過酸化物と硫黄化合物に限定されるものではない。ただ、好ましくは加工時の温度で架橋反応が極度に進まない加硫剤がより好ましい。

【００５３】

加硫剤の添加量（配合量）としてはゴム１００重量部に対して０．５％以下であることが好ましい。特に好ましくは０．１％未満である。０．５％を越えるとゴム配合物の架橋が進み、ゴム用接着剤が付着してなるゴム補強用炭素繊維コードが硬くなり、ひいては耐疲労性が極度に低下するなどの問題が生じる。

【００５４】

有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、通常、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エーテル類、トリクロロエチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素、メチルエチルケトン等が好適に用いられる。

【００５５】

イソシアネート化合物とは、特に限定されるものではないが、例えば、トリレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート等のポリイソシアネートが好ましく用いられる。また、かかるポリイソシアネートにトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のように分子内に活性水素を２以上有する化合物を反応させて得られる多過アルコール付加ポリイソシアネートや、前記ポリイソシアネートにフェノール類、第３級アルコール類、第２級アミン類等のブロック化剤を反応させて、ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートも、ポリイソシアネート化合物として好適に用いられる。

【００５６】

本発明のゴム補強用炭素繊維コードの表面にゴム糊を付着させる方法は特に限定されないが、例えば次のような方法が挙げられる。すなわち、炭素繊維束をゴムおよびエポキシ樹脂を含む処理液槽を通過させた後、加熱乾燥し、所定の撚りを付与してコード形状の材料としたゴム補強用炭素繊維コードを得る。次いで、ゴム糊を含む槽を通過させた後、さらに加熱乾燥炉内を通過させて得る方法である。

【００５７】

本発明において、ゴム糊の付着量は、炭素繊維束１００重量部に対して、乾燥後に好ましくは１～２０重量部、より好ましくは２～１５重量部、特に好ましくは３～１０重量部であるのがよい。１重量部以上であれば、接着性が低下することがなく、２０重量部以下であると、ゴム補強用炭素繊維コードの柔軟性が低下することやディップ処理においてロールへの付着（ガムアップ）が生じ、品質安定性が損なわれることもない。

【００５８】

なお、ゴム糊を付与した後の付着量をコントロールする方法として、ローラーで絞る方法とノズルを通してエアーを吹き付ける方法があり、特に限定されるものではないが、ゴム糊を均一に付着せしめる目的から、後者の方法が好ましい。

【００５９】

以上のように処理したゴム補強用炭素繊維コードをゴムを含んでなる基材（ゴム基材）と密着させ、そのゴム基材において知られている通常の処理条件にて加硫接着することによって、ゴム補強用炭素繊維コードとゴム基材との間に強固な接着を達成し、優れたゴム製品とすることが可能となる。

【００６０】

【実施例】
以下、実施例により本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。
【００６１】
なお、実施例におけるゴム補強用炭素繊維コードの作製に当たり、以下に示す原材料を用いた。
【００６２】
＜原材料＞
（ゴムラテックス）
・アクリロニトリルーブタジエンゴムラテックス：ＬＸ５１１（日本ゼオン（株）製）、固形分濃度４６．０％
・アクリロニトリルーブタジエンゴムラテックス：ＬＸ５５１（日本ゼオン（株）製）、固形分濃度４５．０％
（エポキシ樹脂）
・ソルビトールポリグリシジルエーテル：”デナコール”ＥＸ－６１４Ｂ（ナガセ化成工業（株）製）
（炭素繊維束）
・炭素繊維Ａ（東レ（株）製”トレカ”Ｔ７００Ｓ－１２Ｋ－５０Ｃ）：結節強度７４０ＭＰａ、単位長さあたりの重量０．８ｇ／ｍ、引張強度４８００ＭＰａ、無撚糸、単繊維の断面変形度１．０４、破断伸度２．１％
・炭素繊維Ｂ（東レ（株）製”トレカ”Ｔ８００Ｈ－１２Ｋ－４０Ｂ）：結節強度３００ＭＰａ、単位長さあたりの重量０．４４ｇ／ｍ、引張強度５５００ＭＰａ、解撚糸、単繊維の断面変形度１．３７、破断伸度１．９％
・炭素繊維Ｃ（東レ（株）製”トレカ”Ｔ７００Ｓ－１２Ｋ－５０Ｃを１回／１ｍで撚糸して得たもの）：結節強度７４０ＭＰａ、単位長さあたりの重量０．８ｇ／ｍ、引張強度４８００ＭＰａ、有撚糸、単繊維の断面変形度１．０４、破断伸度２．１％
・炭素繊維Ｄ（東レ（株）製”トレカ”Ｔ７００Ｓ－１２Ｋ－５０Ｃをフィラメント数２０００本に分繊したもの）：結節強度７４０ＭＰａ、単位長さあたりの重量０．２ｇ／ｍ、引張強度４８００ｍＰａ、無撚糸、単繊維の断面変形度１．０４、破断伸度２．１％
本発明において用いる炭素繊維束の評価方法は、以下に示すとおりである。
【００６３】
＜炭素繊維束の結節強度＞
ＪＩＳ　Ｌ１０１３－１９８１に準じて試料のつかみ間の中央に結節をつくり、引張強度を測定した。なお、引張試験片は、有撚糸は解撚したものを、無撚糸および解撚糸はそのままの状態のものを使用した。
【００６４】
測定する炭素繊維束の両端をチャックに挟み込んで固定する。ここで、チャック間のサンプル長は２５０ｍｍとし、炭素繊維束の結び目が、チャック間の中央部に位置するようにする。
【００６５】
次に、温度２５℃、湿度４０％の環境下、速度５０ｍｍ／分で、炭素繊維束を引張り、その最大荷重値を測定する。
【００６６】
次いで、この最大荷重値を炭素繊維束の断面積（＝炭素繊維束の目付け÷炭素繊維束の密度）で除した値を結節強度とする。
【００６７】
尚、ここでは、任意に選択した炭素繊維束についてｎ＝１０（右結びと左結びについて各ｎ＝５）の平均値を結節強度値とした。
【００６８】
＜炭素繊維束の引張強度、破断伸度＞

ＪＩＳ　Ｒ７６０１に従って測定した。なお、引張試験片は、次の樹脂組成物を炭素繊維束に含浸し、１３０℃、３５分の条件で加熱硬化させて作成した。
【００６９】
樹脂組成：３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシ－シクロヘキサン－カルボキシレート（１００重量部）／３フッ化ホウ素モノエチルアミン（３重量部）／アセトン（４重量部）
＜炭素繊維束の単繊維の断面形状＞
炭素繊維束を、その繊維方向と直交する方向から、カミソリ刃により切断し、その断面を走査型電子顕微鏡により、倍率１万倍、加速電圧１５ｋＶの条件で撮影した。得られた断面の写真に外接する円と内接する円をそれぞれ描き、外接円の半径Ｒと内接円の半径ｒとの比（＝Ｒ／ｒ）を単繊維の断面変形度の指標とした。
【００７０】
本発明のゴム補強用炭素繊維コードの評価方法・評価結果は、以下に示すとおりである。
【００７１】
＜ゴム補強用炭素繊維コードの撚り数＞
ＪＩＳ　Ｒ７６０１に記載の方法によって測定した。
【００７２】
被測定コードの両端を掴み間隔が５００ｍｍになるようにして、検撚機のクランプに取り付けた。一方のクランプを固定し、他方のクランプを回転させ、撚りが完全に解舒されるまでの回転数を計り、それを２倍した値からコードの撚り数（回／１０ｃｍ）とした。
【００７３】
＜ゴム補強用炭素繊維コードの引張強力＞
ＪＩＳ　Ｌ１０１７に準じて測定した。測定するゴム補強用炭素繊維コードの両端をチャックに挟み込んで固定する。ここで、チャック間のサンプル長は２５０ｍｍとした。温度２５℃、湿度４０％の環境下、速度５０ｍｍ／分で引張り、その最大荷重値を測定する。任意に選択したゴム補強用炭素繊維コードについてｎ＝１０の平均値を引張強力値とした。
【００７４】
＜接着性評価方法（平剥離法）＞
２５×１００×４（ｍｍ）の未加硫ゴム基材（表３に示す組成）にゴム補強用炭素繊維コードを隙間無く敷き詰め、加圧下で１６０℃、３０分間プレス加硫を行い、放冷後、ゴムからコードを剥離することにより測定した。剥離スピードは５０ｍｍ／ｍｉｎで行い、その時の剥離力をＮ／２５ｍｍで表示した。
【００７５】
＜耐疲労性評価方法（ＦＳ法）＞
ＪＩＳ　Ｌ－１０１７の記載のファイヤストン法（ＦＳ法）に準じた方法で測定した。表３に記載のシート状の未加硫基材をドラムに捲回し、その上に４０本／１０ｃｍの間隔でゴム補強用炭素繊維コードを捲回し、さらにその上に同一のシート状の未加硫ゴム基材を捲回し、ゴム／コード／ゴムの三層体を準備した。この三層体の上に厚み調整のための同一のシート状未加硫黄ゴム基材を重ね、２５×３７０×５（ｍｍ）のベルト状試験片を作製した。これを加圧下、１６０℃、３０分間プレス加硫を行い、ベルト状試験片を得た。該試験片を１インチプーリーにかけ、１９０回／分の回転数で、室温下、２４時間往復摩擦運動させた。疲労後の試験片からゴム補強用炭素繊維コードを取り出し、強力を測定した。疲労前と疲労後の強力の比（強力保持率、％で示す）を耐疲労性の指標とした。
【００７６】
＜炭素繊維束のディップ処理＞
コンピュートリーターシングルディッピングマシン（米リッツラー社製）を用いて、炭素繊維束を１０ｍ／分の速度で搬送し、表１に示す樹脂組成物の水分散体を貯留させたタンク内を１０秒間通過させることで炭素繊維束に水分散体を付与し、２００℃で２８０秒熱処理した。樹脂組成物の付着量は表４に示す通りであった。次いで、リング撚糸機を用い

てＺ方向の下撚りを加え、さらに下撚りしたコードを３本揃え、ストランダーを用いてＳ方向の上撚りを加えた。続いて、表２に示すゴム用接着剤をコンピュートリーターシングルディッピングマシンを用いてを付与し、１００℃で１００秒間熱処理した。ここでゴム用接着剤の付着量は、炭素繊維束１００重量部に対して、１０重量部を目安とした。なお、樹脂組成物の付着量は、一定長さあたりの炭素繊維束の質量を予め測定しておき、樹脂付着後の同一長さのコード重量を測定することで、差分としての樹脂組成物付着量（部）を計算した。

【００７７】

［実施例１～６、比較例１～７］

各実施例、比較例で用いた樹脂組成物、ゴム用接着剤、ゴム基材組成及びゴム補強用炭素繊維コードの評価結果については、下表１～４に纏めて示した。表４に示す評価結果から判るように、本発明によるゴム補強用炭素繊維コードは高い引張強力を示し、かつゴム中における耐疲労性の優れたゴム補強用炭素繊維コードを得ることができる。

【００７８】

【表１】

表１．樹脂組成物の水分散体　（濃度２５ｗｔ％）

	組成１		組成２		組成３		組成４		組成５	
	乾燥前	乾燥後	乾燥前	乾燥後	乾燥前	乾燥後	乾燥前	乾燥後	乾燥前	乾燥後
ＥＸ６１４Ｂ	１２５	１２５	２５０	２５０	１２５	１２５	５０	５０	－	－
ＬＸ５１１	２７２	１２５	－	－	－	－	－	－	－	－
ＬＸ５５１	－	－	－	－	２７８	１２５	４４４	２００	５５６	２５０
イオン交換水	６０３	－	７５０	－	５９７	－	５０６	－	４４４	－
合計	１０００	２５０	１０００	２５０	１０００	２５０	１０００	２５０	１０００	２５０

表中数値単位：重量部数

【００７９】
【表２】

表２．ゴム用接着剤（ゴム糊）

配合物	重量部
水素添加アクリロニトリルブタジエンゴム	１５０
酸化亜鉛	１０
ステアリン酸	2
カーボンブラック	１５
ナフテン系プロセスオイル	8
テトラメチルチウラムジスルフィド	5
ジフェニルメタンジイソシアネート	１５０
キシレン	６６０
合計	１０００

表中数値単位：重量部数

【００８０】
【表３】

表３．ゴム基材

配合物	重量部
水素添加アクリロニトリルブタジエンゴム	１００
酸化亜鉛	7
ステアリン酸	2
カーボンブラック	４０
ナフテン系プロセスオイル	7
硫黄	０．７
テトラメチルチウラムジスルフィド	２．３

表中数値単位：重量部数

【００８１】
【表４】

表４．結果

	炭素繊維	樹脂組成物の水分散体	樹脂組成物の付着量（部）	下撚り係数	上撚り係数	接着性（剥離力）(N/25mm)	引張強力（N）	耐疲労性（強力保持率）（％）
比較例１	炭素繊維Ａ	組成１	２５	５０８	１７５	３４０	２３００	６５
実施例１	炭素繊維Ａ	組成１	２５	５０８	３５２	３３５	３２００	９５
実施例２	炭素繊維Ａ	組成１	２５	５０８	８８０	３５５	２９５０	９２
比較例２	炭素繊維Ａ	組成１	２５	５０８	１２３２	３４８	１９５０	６０
比較例３	炭素繊維Ｂ	組成１	２５	５０１	３４７	３３３	２６４０	５３
比較例４	炭素繊維Ｄ	組成１	２５	５１９	４５０	３２１	８２０	６０
比較例５	炭素繊維Ａ	組成２	２５	５１１	３５４	３１５	２７４０	４８
比較例６	炭素繊維Ａ	組成１	５	４７０	３２４	３４６	２６９０	３５
実施例３	炭素繊維Ａ	組成１	４０	５４４	３７７	３２１	２８５０	９５
比較例７	炭素繊維Ａ	組成１	８０	６１３	４２５	３３７	１９８０	６５
比較例８	炭素繊維Ｃ	組成１	８	４７３	３２７	３２１	２６５０	３９
実施例４	炭素繊維Ａ	組成３	２５	５０５	３５０	３２５	２９８０	９３
実施例５	炭素繊維Ａ	組成４	２５	５０９	３５２	３０２	２９５０	８９
実施例６	炭素繊維Ａ	組成５	２５	５０３	３４８	２９０	２９７０	８５

【００８２】
【発明の効果】
本発明によれば、撚りによる強力損失を最小限にとどめて、高い引張強力を示し、かつゴム中における繰り返しの引張り、圧縮、せん断等の変形に耐えうる耐疲労性の優れたゴム補強用炭素繊維コードを得ることができる。