



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101790608 A

(43) 申请公布日 2010.07.28

(21) 申请号 200880017277.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.05.22

D06M 15/333(2006.01)

(30) 优先权数据

139106/2007 2007.05.25 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.11.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/059460 2008.05.22

(87) PCT申请的公布数据

W02008/146708 JA 2008.12.04

(71) 申请人 日本板硝子株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 田井伸晓 秋山光晴

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李贵亮

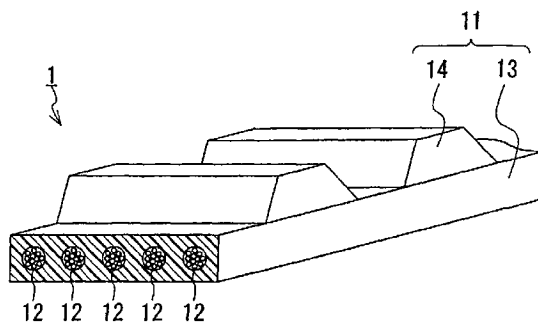
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

橡胶加强用部件及使用其的橡胶制品

(57) 摘要

本发明提供一种橡胶加强用部件。作为本发明的橡胶加强用部件的橡胶加强用线材(12)是用于加强橡胶制品(例如带齿带(1))的橡胶加强用部件,其含有加强用纤维或加强用纤维片材和设置在加强用纤维或加强用纤维片材的表面的第1被膜。第1被膜是通过将含有聚乙烯醇和交联剂的第1处理剂涂敷至加强用纤维或加强用纤维片材并使其干燥而形成的。在本发明的加强用部件中,也可以在加强用纤维或加强用纤维片材的表面设置第2被膜作为衬底被膜。这种第2被膜可以使用例如含有橡浆的第2处理剂进行制作。



1. 一种橡胶加强用部件,其是用于加强橡胶制品的橡胶加强用部件,其中,含有:加强用纤维或加强用纤维片材,以及设置在所述加强用纤维或所述加强用纤维片材的表面的第1被膜,

所述第1被膜通过将水性的第1处理剂涂敷至所述加强用纤维或所述加强用纤维片材并使其干燥而形成,

所述第1处理剂含有聚乙烯醇以及交联剂作为必须成分,且含有间苯二酚-甲醛缩合物作为任选成分,

按固体成分质量比计,所述第1处理剂中的所述间苯二酚-甲醛缩合物的含量相对于所述聚乙烯醇10质量份为0~40质量份。

2. 根据权利要求1所述的橡胶加强用部件,其中,按固体成分质量比计,所述第1处理剂中的所述间苯二酚-甲醛缩合物的含量相对于所述聚乙烯醇10质量份为0~2质量份。

3. 根据权利要求2所述的橡胶加强用部件,其中,所述第1处理剂不含所述间苯二酚-甲醛缩合物。

4. 根据权利要求1所述的橡胶加强用部件,其中,所述交联剂为选自马来酰亚胺系交联剂和醌二脒系交联剂中的至少1种。

5. 根据权利要求1所述的橡胶加强用部件,其中,所述第1处理剂还含有橡浆。

6. 根据权利要求1所述的橡胶加强用部件,其中,所述第1处理剂还含有包含锌化合物的交联促进剂。

7. 根据权利要求1所述的橡胶加强用部件,其中,

所述第1处理剂含有包含锌化合物的交联促进剂作为任选成分,

所述第1处理剂中的所述聚乙烯醇、所述交联剂及所述交联促进剂的质量比满足:  
聚乙烯醇:交联剂:交联促进剂=10:30~80:0~25。

8. 根据权利要求1所述的橡胶加强用部件,其中,所述第1处理剂还含有炭黑。

9. 根据权利要求1所述的橡胶加强用部件,其中,所述第1处理剂还含有二氧化硅微粒。

10. 根据权利要求1所述的橡胶加强用部件,其中,

还包括通过在所述加强用纤维或所述加强用纤维片材的表面涂敷含有橡浆的第2处理剂并使其干燥而形成的第2被膜,

且所述第1被膜设置在所述第2被膜上。

11. 根据权利要求10所述的橡胶加强用部件,其中,所述第2处理剂还含有间苯二酚-甲醛缩合物。

12. 一种橡胶制品,其是使用权利要求1所述的橡胶加强用部件而形成的。

## 橡胶加强用部件及使用其的橡胶制品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于加强橡胶制品的橡胶加强用部件和使用该橡胶加强用部件的橡胶制品。

### 背景技术

[0002] 对用于汽车用的内燃机的凸轮轴驱动的带齿带而言,为了维持适当的同步时间,要求高度的尺寸稳定性。另外,对用于喷射泵等的驱动、工业机械的动力传递等中使用的橡胶带,要求可以耐受高负荷、高弯曲的强度和弹力。为了应对这种要求,有时在这些橡胶制品的基体橡胶中埋入含有加强用纤维的橡胶加强用线材。另外,例如作为用于加强带齿带的方法,有时在橡胶加强用线材以外,进一步使用含有加强用纤维片的橡胶加强用片材。

[0003] 另一方面,以往在 OA 设备等工业用中使用包含氯丁二烯橡胶的皮带,但是从近年来的二噁英问题出发,正在积极地进行向不含卤素的乙烯-丙烯类橡胶(EPR)或乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶(EPDA)等乙烯- $\alpha$ -烯烃橡胶的替代。然而,由于乙烯- $\alpha$ -烯烃橡胶的粘接性低,尤其是与用作橡胶的加强材料的纤维的粘接性低,因此,使用中容易产生纤维和橡胶剥离等问题。

[0004] 因此,为了改善基体橡胶和加强用纤维的粘接性,为了进一步防止加强用纤维的品质变差,对设置在加强用纤维的表面的被膜进行了研究。

[0005] 例如,在日本特开平 8-113657 号公报中,公开有通过在加强用纤维上涂敷间苯二酚-甲醛缩合物与苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶胶乳的混合处理剂的方法而形成了被膜的橡胶加强用线材。

[0006] 另一方面,大量地使用间苯二酚-甲醛缩合物及氨时,从环境负荷大、尤其是从用于操作者的环境对策不可缺少的观点出发,在日本特开平 1-272876 号公报中公开了通过单独利用橡浆(gum latex)对加强用纤维进行处理的方法,形成有不含间苯二酚-甲醛缩合物之类的热固化性树脂成分的橡胶层作为被膜的橡胶加强用线材。

[0007] 在日本特开 2004-183121 号公报中提出了一种具备规定的对于橡胶的良好的粘接性和高耐热性及耐弯曲疲劳性的橡胶加强用线材,其使用含有氢化腈橡浆和马来酰亚胺类交联剂的水性粘接剂形成有被覆膜。

[0008] 在日本特开平 7-217705 号公报中,作为构成带齿带的齿布,公开了一种齿布(橡胶加强用片材),其经间苯二酚-甲醛缩合物和胶乳的混合液进行处理后,在含有炭黑等填充剂的橡胶糊中进行了含浸处理。另外,在日本特开平 7-259928 号公报中公开了一种经氢化腈橡胶中混合有 N, N' - 间亚苯基二马来酰亚胺的橡胶组合物处理过的齿布。

[0009] 但是,即使具有日本特开平 8-113657 号公报中记载的橡胶加强用线材,也难以得到满足现状需要的粘接力。另外,在处理加强用纤维时,由于会使用大量的间苯二酚-甲醛缩合物,因此环境负荷大。

[0010] 对于日本特开平 1-272876 号公报及日本特开 2004-183121 号公报中记载的橡胶加强用线材而言,虽然不使用间苯二酚-甲醛缩合物及氨,但是,根据橡胶的种类,对环境

的负荷小的乙烯- $\alpha$ -烯烃橡胶等有时得不到足够的粘接性能。

[0011] 对于在日本特开平 7-217705 号公报及日本特开平 7-259928 号公报中记载的橡胶加强用片材而言,根据橡胶的种类,对环境的负荷小的乙烯- $\alpha$ -烯烃橡胶等有时得不到满意的粘接性能。

[0012] 另外,作为玻璃纤维的处理剂,也提出了如下的处理剂。例如,在日本特开 2007-70169 号公报中,作为用于提高玻璃纤维的聚束性的聚束剂,公开了一种玻璃纤维聚束剂,其是含有在聚乙烯醇中接枝聚合有乙烯基吡咯烷酮的聚合物而成的。另外,在日本特开 2004-203730 号公报中公开了一种用于形成橡胶加强用纤维的被覆层的玻璃纤维被覆用涂敷液,其含有丙烯酸酯系树脂、苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶共聚物和间苯二酚-甲醛树脂。作为该被覆用涂敷液中所含的丙烯酸酯系树脂,可使用在丙烯酸系单体中加入作为水溶性胶体的聚乙烯醇或其改性物并进行了乳液聚合而成的丙烯酸酯系胶乳。但是,即使使用经这些处理剂处理过的玻璃纤维来制作加强用线材,根据橡胶的种类,有时也得不到满意的粘接性能。

## 发明内容

[0013] 本发明的目的在于,提供一种与橡胶的粘接性更良好、且在被膜的形成工序中的环境负荷小的橡胶加强用线材以及橡胶加强用片材等橡胶加强用部件。而且,本发明的目的还在于,提供一种使用了上述橡胶加强用部件的橡胶制品。

[0014] 本发明的橡胶加强用部件是用于加强橡胶制品的橡胶加强用部件,其含有加强用纤维或加强用纤维片以及设置在所述加强用纤维或所述加强用纤维片的表面的第 1 被膜。所述第 1 被膜是通过将水性的第 1 处理剂涂敷在所述加强用纤维或所述加强用纤维片上并使其干燥而形成的。所述第 1 处理剂含有聚乙烯醇及交联剂作为必须成分,且含有间苯二酚-甲醛缩合物作为任选成分。所述第 1 处理剂中间苯二酚-甲醛缩合物的含量,按固体成分质量比计,相对于聚乙烯醇 10 质量份为 0~40 质量份(优选为 0~2 质量份),进一步优选所述第 1 处理剂不含间苯二酚-甲醛缩合物。需要说明的是,在本说明书中,所谓固体成分,是指除去了溶剂或分散剂的剩余部分(物质)的总称,所谓固体成分质量比,是指构成成分的相对固体成分的质量比。

[0015] 本发明的橡胶制品为使用上述的本发明的橡胶加强用部件而形成的橡胶制品。

[0016] 与以往的橡胶加强用线材及橡胶加强用片材等橡胶加强用部件相比,通过本发明的橡胶加强用部件,可以大大改善与耐弯曲疲劳性和耐热性优异的基体橡胶的粘接性。另外,在本发明使用的第 1 处理剂中不含有有机溶剂、甲醛及氨等环境负荷大的物质,或即使含有也为少量,因此,可以改善被膜形成工序中的操作环境。而且,根据本发明的橡胶制品,即使对于耐热性和耐弯曲疲劳性有高级别要求的同步带(timing belt)之类的部件来说,也可以满足其要求。

## 附图说明

[0017] 图 1 表示含有本发明的橡胶加强用部件的橡胶制品的一例,是含有局部剖面的立体图。

[0018] 图 2 是表示含有本发明的橡胶加强用部件的橡胶制品的其它例子的剖面图。

## 具体实施方式

[0019] 下面,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0020] 作为本发明的橡胶加强用部件,可列举例如橡胶加强用线材及橡胶加强用片材。作为本发明的橡胶加强用部件的一例的橡胶加强用线材,含有加强用纤维和设置在该加强用纤维的表面的第1被膜。该第1被膜是通过将水性的第1处理剂涂敷在加强用纤维上并使其干燥而形成的膜。橡胶加强用线材的长度不受限定。既可以是数万m连接成的长度,也可以为被切割成数mm、数百 $\mu\text{m}$ 、数十 $\mu\text{m}$ 等的长度。另外,作为本发明的橡胶加强用部件的其它例子的橡胶加强用片材,含有加强用纤维片和设置在上述加强用纤维片的表面的第1被膜,该第1被膜是通过将水性的第1处理剂涂敷在加强用纤维片上并使其干燥而形成的膜。

[0021] 首先,对本实施方式中使用的加强用纤维及加强用纤维片进行说明。

[0022] 本实施方式中使用的加强用纤维,只要是在被埋入橡胶制品的基体橡胶时提高该橡胶制品的形状稳定性、强度的纤维即可,因此,其种类、形状没有特别限定。可以使用例如玻璃纤维、以维尼纶纤维为代表的聚乙烯醇纤维、聚酯纤维、尼龙、芳纶(芳香族聚酰胺)等聚酰胺纤维、碳纤维或聚对亚苯基苯并噁唑纤维等。其中,优选使用耐热性和抗拉强度优异的玻璃纤维。作为加强用纤维的形态,只要是可以埋入基体橡胶的形态就没有特别限定,作为具体例,可以列举纤维(staple)、细丝(filament)、线(cord)状或绳(ropes)状等。

[0023] 在本实施方式中使用的加强用纤维片材为包含加强用纤维的片材。加强用纤维只要是用于提高加强用纤维片的形状稳定性、强度的纤维,就没有特别限定。可以使用例如玻璃纤维、以维尼纶纤维为代表的聚乙烯醇纤维、聚酯纤维、尼龙、芳纶(芳香族聚酰胺)等聚酰胺纤维、碳纤维或聚对亚苯基苯并噁唑纤维等。加强用纤维片材的优选的一例为将尼龙纤维编成片状的纤维片。这些纤维既可以单独使用,也可以多种组合使用。另外,加强用纤维片材只要为片状即可,其形状没有限定,既可以为织物,也可以为无纺布。

[0024] 接下来,对用于形成设置在加强用纤维或加强用纤维片的表面上的第1被膜的水性的第1处理剂进行详细说明。

[0025] 在本实施方式的橡胶加强用部件中所使用的第1处理剂含有聚乙烯醇和交联剂。

[0026] 作为第1处理剂中所含的交联剂,可列举例如:对醌二肟等醌二肟(quinone dioxime)类交联剂,甲基丙烯酸月桂酯或甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯类交联剂,DAF(富马酸二烯丙酯)、DAP(邻苯二甲酸二烯丙酯)、TAC(三烯丙基氰脲酸酯)及TAIC(三烯丙基异氰脲酸酯)等烯丙基类交联剂,双马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺及N,N-间亚苯基二马来酰亚胺等马来酰亚胺类交联剂,芳香族或脂肪族的有机二异氰酸酯、聚异氰酸酯、芳香族亚硝基化合物或硫等。这些交联剂既可以单独使用,也可以多种组合使用。在第1处理剂中含有橡浆时,考虑该橡浆的种类、基体橡胶的种类等来对这些交联剂进行选择。另外,对这些交联剂而言,从在第1处理剂中均质地存在方面考虑,优选将其制成水分散体。

[0027] 在上述例示的交联剂中,优选使用选自马来酰亚胺类交联剂及醌二肟系交联剂中的至少一种交联剂。其中,从可以实现与基体橡胶的高粘接强度、且容易使用(对水的溶解度高等)等理由考虑,优选使用马来酰亚胺类交联剂。二苯基甲烷-4,4'-双马来酰亚胺由于分散于水时的稳定性好,交联效果高,交联后的耐热性也高,因此特别优选使用。马来酰

亚胺类交联剂及醌二脒系交联剂通过与上述聚乙烯醇组合,可以显著地提高橡胶加强用部件与基体橡胶的粘接性。

[0028] 如果第1处理剂中所含的交联剂过少,则有时第1被膜和基体橡胶的交联不充分,在它们的界面容易产生剥离。另一方面,如果交联剂过多,则有时聚乙烯醇相对变少,因此,第1被膜自身的强度降低,结果,橡胶加强用部件和基体橡胶的粘接性容易不足。因此,第1处理剂中的交联剂的含量,按固体成分质量比计,优选相对聚乙烯醇10质量份为10~180质量份,更优选25~120质量份,进一步优选30~80质量份。

[0029] 在本实施方式中所使用的第1处理剂中,间苯二酚-甲醛缩合物不是必须成分,但也可以含有。含有间苯二酚-甲醛缩合物时,第1处理剂中的间苯二酚-甲醛缩合物的含量相对聚乙烯醇10质量份为0~40质量份。需要说明的是,当间苯二酚-甲醛缩合物的含量超过40质量份时,有时粘接性反而降低,因此不优选。另外,通过将间苯二酚-甲醛缩合物的含量抑制到0~2质量份,可以制作实现了高粘接性、且与以往相比抑制了对环境、操作者产生的影响的橡胶加强用部件。如果考虑对环境或操作者产生的影响,则优选间苯二酚-甲醛缩合物的含量少,因此,优选按固体成分质量比计为2质量份以下,更优选在第1处理剂中不含间苯二酚-甲醛缩合物。另外,本实施方式中的第1处理剂也可以不含间苯二酚-甲醛缩合物,此时,不使用甲醛及氨等环境负荷大的物质也可以,因此,不需要特别用于作业者的环境对策。

[0030] 另外,第1处理剂可以还含有交联促进剂。作为交联促进剂,优选锌化合物,可列举例如:二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZDEC)、二甲基二硫代氨基甲酸锌(ZDMC)、二丁基二硫代氨基甲酸锌(ZDBC)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(ZBEC)、巯基苯并噻唑锌盐(ZMBT)、二异壬基二硫代氨基甲酸锌(ZID)、磷酸锌等。这些交联促进剂既可以单独使用,也可以多种组合使用。可考虑第1处理剂中所含的橡浆及基体橡胶的种类等而对这些交联促进剂进行选择。另外,就这些交联促进剂而言,从在第1处理剂中均质地存在方面考虑,优选将其制成水分散体。

[0031] 在上述例示的交联促进剂中,磷酸锌及二甲基二硫代氨基甲酸锌交联效果高,因此优选使用。磷酸锌及二甲基二硫代氨基甲酸锌通过与上述聚乙烯醇组合,可以显著地提高橡胶加强用部件和基体橡胶的粘接性。

[0032] 第1处理剂中的交联促进剂的含量,按固体成分质量比计,优选相对聚乙烯醇10质量份为0~50质量份,更优选0~40质量份,进一步优选0~25质量份。

[0033] 第1处理剂中的聚乙烯醇、交联剂和交联促进剂的优选的质量比为聚乙烯醇:交联剂:交联促进剂=10:30~80:0~25。通过第1处理剂满足上述质量比,可以实现与基体橡胶的粘接性进一步提高了的橡胶加强用部件。

[0034] 作为第1被膜的构成成分,可以含有炭黑。即,第1处理剂可以还含有炭黑。通过加入炭黑,可以抑制橡胶加强用部件的制造成本,且可以有效地提高与基体橡胶的粘接性。第1处理剂中的炭黑的含量优选相对聚乙烯醇10质量份为0~80质量份,更优选0~50质量份,进一步优选0~30质量份。另外,对于炭黑,从在第1处理剂中均质地存在方面考虑,优选将其制成水分散体。

[0035] 作为第1被膜的构成成分,可以含有二氧化硅微粒。即,第1处理剂可以还含有二氧化硅微粒。通过加入二氧化硅微粒,可以抑制橡胶加强用部件的制造成本,且可以有效地

提高与基体橡胶的粘接性。第 1 处理剂中的二氧化硅微粒含量优选相对聚乙烯醇 10 质量份为 0 ~ 80 质量份,更优选 0 ~ 50 质量份,进一步优选 0 ~ 30 质量份。另外,就二氧化硅微粒而言,从在第 1 处理剂中均质地存在方面考虑,优选将其制成水分散体。

[0036] 第 1 处理剂可以还含有橡浆。可以配合例如羧基改性氢化腈橡浆、羧基改性腈橡浆、丁二烯-苯乙烯共聚物胶乳、二羧基化丁二烯-苯乙烯共聚物胶乳、苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶胶乳、氯丁二烯胶乳、丁二烯胶乳、氯磺化聚乙烯胶乳、丙烯腈-丁二烯共聚物胶乳等。另外,橡浆可以是将数种上述材料混合成的橡浆。

[0037] 作为第 1 被膜的构成成分,可以含有过氧化物。即,第 1 处理剂可以还含有过氧化物。通过加入过氧化物,促进第 1 被膜和基体橡胶的交联,因此,可以进一步提高橡胶加强用部件和基体橡胶的粘接性。使用的过氧化物的种类没有限定,可以使用例如过氧化氢及二烷基过氧化物等有机过氧化物。但是,作为在本实施方式中使用的过氧化物,必须选择反应速度与配合在基体橡胶中的交联剂相等的过氧化物。另外,在这些过氧化物中,就非水溶性的过氧化物而言,从在第 1 处理剂中均质地存在方面考虑,优选将其制成水分散体。在各种过氧化物中,从粘接性优异、且为水溶性而操作性优异方面考虑,优选后述的实施例中所使用的氢过氧化枯烯(CumeneHydroperoxide)。第 1 处理剂中的过氧化物的含量优选相对聚乙烯醇 10 质量份为 0 ~ 30 质量份,更优选 0 ~ 20 质量份。

[0038] 在第 1 处理剂中,聚乙烯醇、交联剂及间苯二酚-甲醛缩合物等上述构成成分被分散或溶解在水性溶剂中。作为水性溶剂,从操作性好、上述构成成分的浓度控制容易、与有机溶剂相比环境负荷显著降低方面考虑,优选使用水溶剂。需要说明的是,水性溶剂可以含有低级醇等。

[0039] 第 1 处理剂可以含有炭黑、二氧化硅微粒以外的无机填充剂、增塑剂、抗老化剂、金属氧化物等其它构成成分。

[0040] 在制作作为橡胶加强用部件的橡胶加强用线材时,在加强用纤维上涂敷第 1 处理剂而形成第 1 被膜的方法没有特别限定。通常将加强用纤维浸渍于放入了第 1 处理剂的水槽中,在将其捞出后使其放入干燥炉,从而除去溶剂。另外,用于除去溶剂的干燥条件也没有特别限定,例如在 80 ~ 160℃ 的氛围下暴露 0.1 ~ 2 分钟等,可以除去溶剂。通过将这样形成有第 1 被膜的加强用纤维例如聚集规定的根数并实施捻线,可以制备橡胶加强用线材。就捻数而言,根据使用的纤维设定适当的捻数即可。另外,可以根据需要的橡胶加强用线材的粗细、规格,分多次实施捻线,其加捻方向也没有限定。分成 2 阶段实施捻线时,可以先制作将数根加强用纤维扎在一起并进行初捻而成的子绳,再将数根该子绳扎在一起并进行终捻,从而形成线材。

[0041] 另外,可以使用表面设有作为衬底被膜的第 2 被膜的加强用纤维(带衬底被膜的加强用纤维)。该第 2 被膜可以通过将含有橡浆的第 2 处理剂涂敷在加强用纤维上并使其干燥来形成。第 2 处理剂可以还含有间苯二酚-甲醛缩合物。为这种构成时,第 1 被膜被设置在第 2 被膜上(带衬底被膜的加强用纤维的表面)。也可以通过例如以下方法制作橡胶加强用线材:将含有橡浆及间苯二酚-甲醛缩合物的第 2 处理剂涂敷在加强用纤维上并使其干燥,在加强用纤维的表面形成第 2 被膜,再在该第 2 被膜上涂敷本实施方式的第 1 处理剂并使其干燥,从而形成第 1 被膜。如上所述,对于加强用纤维的表面设有 2 层膜(作为衬底被膜的第 2 被膜和第 2 被膜上的第 1 被膜)的构成的情况,也可以通过例如以下的方

法制作橡胶加强用线材：可以将规定根数的形成有第 2 被膜的加强用纤维集中在一起并进行捻线而制作线材，在该线材表面涂敷第 1 处理剂并使其干燥来形成第 1 被膜。第 2 处理剂也可以不含间苯二酚 - 甲醛缩合物而仅由橡浆形成。

[0042] 在本实施方式中的橡胶加强用线材或橡胶加强用片材的橡胶加强用部件中，第 1 被膜的附着率优选 1.5 ~ 30 质量%，进一步优选为 2 ~ 22 质量%。该附着率低于 1.5 质量%时，难以用第 1 被膜覆盖加强用纤维或加强用纤维片的整个表面。另一方面，若附着率超过 30 质量%，则在第 1 被膜的形成中，第 1 处理剂的滴液易成问题。需要说明的是，在本说明书中，所谓第 1 被膜的附着率 (R1)，是指相对玻璃纤维等加强用纤维的质量，表示第 1 被膜以怎样程度附着的质量百分率，用下式设定。

$$[0043] \quad R1(\%) = ((C1-C0)/C1) \times 100$$

[0044] 覆盖前的加强用纤维的干燥质量为 C0，覆盖后的橡胶加强用线材的干燥质量为 C1。

[0045] 下面，对本发明的橡胶制品进行说明。

[0046] 本发明的橡胶制品为使用上述已说明的橡胶加强用部件而形成的橡胶制品。使用橡胶加强用线材作为橡胶加强用部件时，该橡胶加强用线材被埋入橡胶组合物（基体橡胶）中而形成橡胶制品。作为本发明的橡胶制品的一例，可举出例如图 1 所示的带齿带等。图 1 所示的带齿带 1 含有带主体 11 及橡胶加强用线材 12。带主体 11 含有带部 13 和以一定间隔从带部 13 凸出的多个齿部 14。橡胶加强用线材 12 沿着向带部 13 的周方向（长度方向）延伸的方向配置，并被埋入带部 13 的内部。橡胶加强用线材 12 可使用上述说明的本实施方式的橡胶加强用线材。

[0047] 需要说明的是，在制造本发明的橡胶制品时，将橡胶加强用线材埋入基体橡胶内的方法没有特别限定，可以直接采用公知的方法。这样得到的橡胶制品同时具备来自基体橡胶的特性的高耐热性和埋入有橡胶加强用线材带来的高强度及高耐弯曲疲劳性。因此，该橡胶制品特别适于车辆用发动机的同步带等用途。

[0048] 本发明的橡胶制品中也有使用上述说明的本实施方式的橡胶加强用片材而形成的橡胶制品。作为使用橡胶加强用片材而形成的橡胶制品的一例，可列举例如图 2 所示的带齿带等。图 2 所示的带齿带 20 含有带主体 21 及橡胶加强用片材 22。带主体 21 含有带部 23 和以一定间隔从带部 23 凸出的多个齿部 24。橡胶加强用片材 22，以将带主体 21 的表面中形成有齿部 24 的一侧的表面覆盖的方式进行配置。在带部 23 的内部埋入橡胶加强用线材 25。橡胶加强用线材 25 可以应用例如以含有橡胶的被膜包覆的线束 (strand)。线束可以使用玻璃纤维或树脂纤维之类的加强用纤维形成。另外，作为橡胶加强用纤维 25，也可以使用上述已说明的本发明的橡胶加强用线材。

[0049] 用于本发明的橡胶制品的橡胶没有特别限定，可以使用氯丁二烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、乙烯 -  $\alpha$  - 烯烃橡胶、氢化腈橡胶、羧基改性的氢化腈橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、丙烯酸酯橡胶、环氧氯丙烷橡胶、多硫化橡胶、聚硅氧烷橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶等。其中，优选乙烯 -  $\alpha$  - 烯烃橡胶，作为含有该橡胶的组合物，可列举在乙烯 - 丙烯 - 二烯共聚物橡胶中添加有氧化锌、硬脂酸、炭黑、二氧化硅、石蜡油、二枯基过氧化物、硫、二硫化二苯并噻唑、二硫化四甲基秋兰姆、二乙基二硫代氨基甲酸锌、N- 氧化二亚乙基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺、2,2,4- 三甲基 -1,2- 二氢喹啉、



2- 巯基苯并咪唑、增粘剂（石油树脂）等的组合物。

[0050] 实施例

[0051] 下面，使用实施例对本发明进一步详细地进行说明。

[0052] （实施例 1～16）

[0053] 将 3 根玻璃纤维（E 玻璃组成，聚集 200 根平均直径  $9\mu\text{m}$  的细丝）并丝，得到 101 特（tex）的加强用纤维。将该加强用纤维浸渍于下述表 1、2 所示组成的实施例 1～16 的第 1 处理剂中，然后，使其在设定为  $150^{\circ}\text{C}$  的干燥炉内进行 1 分钟干燥，从而形成第 1 被膜。将形成有该第 1 被膜的玻璃纤维以 8 次/10cm 的比例进行初捻，再将 11 根经该初捻了的玻璃纤维并丝，以 8 次/10cm 的比例进行终捻，从而制作实施例 1～16 的橡胶加强用线材。实施例 1～16 的橡胶加强用线材中的第 1 被膜的附着率全部为 20 质量%。

[0054] （实施例 17～32）

[0055] 除了变更表 1、2 所示的第 1 处理剂，使用含有间苯二酚-甲醛缩合物和橡浆的第 2 处理剂（在此，是将间苯二酚-甲醛缩合物、苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶胶乳及羧基改性苯乙烯-丁二烯橡浆，以满足按质量比计间苯二酚-甲醛缩合物：苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶胶乳：羧基改性苯乙烯-丁二烯橡浆 = 9 : 70 : 30 的方式进行混合而成的处理剂）之外，在与实施例 1～16 相同的条件下先制作线材，再在该线材的表面分别涂敷实施例 1～16 的第 1 处理剂，然后使其在设定为  $150^{\circ}\text{C}$  的干燥炉内进行 1 分钟干燥，形成第 1 被膜，从而制作分别对应于实施例 1～16 中使用的第 1 处理剂的实施例 17～32 的橡胶加强用线材。即，实施例 17～32 的橡胶加强用线材是通过在加强用纤维的表面形成作为衬底被膜的第 2 被膜、再在该第 2 被膜上使用第 1 处理剂来形成第 1 被膜的方法制成的。表 3、4 示出实施例 17～32 的第 1 处理剂的组成。实施例 17～32 的橡胶加强用线材中的第 1 被膜的附着率均为 4 质量%。

[0056] （实施例 33、34）

[0057] 在编成片状的尼龙纤维上涂敷实施例 7、9 所示的第 1 处理剂，使其在  $120^{\circ}\text{C}$  下干燥 1 分钟，制备实施例 33、34 的橡胶加强用片材。表 5 示出实施例 33、34 的第 1 处理剂的组成。实施例 33、34 的橡胶加强用片材中的第 1 被膜的附着率为 10 质量%。

[0058] （实施例 35、36）

[0059] 除了变更实施例 7、9 所示的第 1 处理剂，在编成片状的尼龙纤维上使用含有间苯二酚-甲醛缩合物和橡浆的第 2 处理剂（在此，为将间苯二酚-甲醛缩合物、苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶胶乳及羧基改性苯乙烯-丁二烯橡浆以满足按质量比计为间苯二酚-甲醛缩合物：苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶胶乳：羧基改性苯乙烯-丁二烯橡浆 = 9 : 70 : 30 的方式进行混合而成的处理剂）之外，以与实施例 33、34 相同的条件先制作片状物。在该片状物上涂敷表 5 所示的实施例 35、36 的第 1 处理剂并使其进行 1 分钟干燥，从而制作实施例 35、36 的橡胶加强用片材。即，实施例 35、36 的橡胶加强用片材是通过在加强用片材的表面形成作为衬底被膜的第 2 被膜、再在该第 2 被膜上使用第 1 处理剂形成第 1 被膜的方法来制备的。实施例 35、36 的橡胶加强用片材中的第 1 被膜的附着率为 4 质量%。

[0060] 表 1

[0061]

成分		固体成分质量比 (质量份)							
		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
聚乙烯醇 (*1)		10	10	10	10	10	10	10	10
羧基改性氢化腈 橡浆 (*2)		10	10	10	10	10	10		10
苯乙烯-丁二烯- 乙烯基吡啶胶乳 (*3)								10	
交联剂	二苯基甲烷 -4,4'-双马来 酰亚胺	50	50	50	50	50	50	50	50
	对醌二肟		10						
交联促进剂	二甲基二硫 代氨基甲酸锌			10					10
	磷酸锌				10				
炭黑						5			5
二氧化硅微粒							10		
过氧化物 (氢过氧化枯烯)									2
粘接强度 [N/10mm]		35	40	50	50	40	37	35	60

[0062] (\*1)Gohsenol GL-05(中京油脂株式会社制)

[0063] (\*2)Zetpol Latex(日本 ZEON 株式会社制)

[0064] (\*3)Pyratex(日本 A&L 株式会社制)

[0065] 表 2

成分	固体成分质量比 (质量份)								
	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	
聚乙烯醇 (*1)	10	10	10	10	10	10	10	10	
羧基改性氢化腈 橡胶 (*2)						10	10	10	
苯乙烯-丁二烯- 乙烯基吡啶胶乳 (*3)	10	10	10	10	10				
交联剂	二苯基甲烷 -4,4'-双马来 酰亚胺	50	50	50	50	50	50	90	20
	对醌二脒		10						
交联促进剂	二甲基二硫代 氨基甲酸锌			10			30	10	10
	磷酸锌				10				
间苯二酚- 甲醛缩合物	2	2	2	2	3				
粘接强度 [N/10mm]	37	45	55	55	30	45	45	45	

[0067] (\*1)Gohsenol GL-05(中京油脂株式会社制)

[0068] (\*2)Zetpol Latex(日本 ZEON 株式会社制)

[0069] (\*3)Pyratex(日本 A&L 株式会社制)

[0070] 表 3

[0071]

成分		固体成分质量比 (质量份)							
		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
聚乙烯醇 (*1)		10	10	10	10	10	10	10	10
羧基改性氢化腈 橡胶浆 (*2)		10	10	10	10	10	10		10
苯乙烯-丁二烯- 乙烯基吡啶胶乳 (*3)								10	
交联剂	二苯基甲烷 -4,4'-双马来 酰亚胺	50	50	50	50	50	50	50	50
	对醌二脒		10						
交联促进剂	二甲基二硫代 氨基甲酸锌			10					10
	磷酸锌				10				
炭黑						5			5
二氧化硅微粒							10		
过氧化物 (氢过氧化枯烯)									2
粘接强度 [N/10mm]		35	45	50	50	40	37	35	60

[0072] (\*1)Gohsenol GL-05(中京油脂株式会社制)

[0073] (\*2)Zetpol Latex(日本 ZEON 株式会社制)

[0074] (\*3)Pyratex(日本 A&L 株式会社制)

[0075] 表 4

成分		固体成分质量比 (质量份)							
		实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32
聚乙烯醇 (*1)		10	10	10	10	10	10	10	10
羧基改性氢化腈 橡胶浆 (*2)							10	10	10
苯乙烯 - 丁二烯 - 乙烯基吡啶胶乳 (*3)		10	10	10	10	10			
[0076] 交 联 剂	二苯基甲烷 -4,4'-双马来 酰亚胺	50	50	50	50	50	50	90	20
	对醌二脒		10						
交 联 促 进 剂	二甲基二硫代 氨基甲酸锌			10			30	10	10
	磷酸锌				10				
间苯二酚 - 甲醛缩合物		2	2	2	2	3			
粘接强度 [N/10mm]		35	45	55	55	30	45	45	45

[0077] (\*1)Gohsenol GL-05 (中京油脂株式会社制)

[0078] (\*2)Zetpol Latex (日本 ZEON 株式会社制)

[0079] (\*3)Pyratex (日本 A&L 株式会社制)

[0080] 表 5

成分		固体成分质量比(质量份)			
		实施例33	实施例34	实施例35	实施例36
聚乙烯醇(*1)		10	10	10	10
羧基改性氢化腈橡胶浆(*2)			10		10
苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶胶乳(*3)		10		10	
交联剂	二苯基甲烷-4,4'-双马来酰亚胺	50	50	50	50
	对醌二肟			10	
间苯二酚-甲醛缩合物			2		2
粘接强度 [N/10mm]		30	32	29	30

[0082] (\*1)Gohsenol GL-05(中京油脂株式会社制)

[0083] (\*2)Zetpol Latex(日本 ZEON 株式会社制)

[0084] (\*3)Pyratex(日本 A&L 株式会社制)

[0085] (比较例 1~11)

[0086] 除使用表 6、7 所示的组成的第 1 处理剂代替表 1、2 所示的组成的第 1 处理剂之外,在与实施例 1~16 相同的条件下制备比较例 1~11 的橡胶加强用线材。比较例 1~11 的橡胶加强用线材中的第 1 被膜的附着率全部为 20 质量%。

[0087] (比较例 12、13)

[0088] 在编成片状的尼龙纤维上涂敷比较例 4、9 所示的第 1 处理剂,使其在 120℃下干燥 1 分钟,从而制备比较例 12、13 的橡胶加强用片材。表 8 表示了比较例 12、13 的第 1 处理剂的组成。比较例 12、13 的橡胶加强用片材中的第 1 被膜的附着率为 10 质量%。

[0089] 表 6

[0090]

成分	固体成分质量比(质量份)								
	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
聚乙烯醇(*1)									10
羧基改性氢化腈橡胶浆(*2)	100				100		30		
羧基改性苯乙烯-丁二烯胶乳(*4)		30		30		30		30	
苯乙烯-丁二烯-乙炔基吡啶胶乳(*3)		70	100	70		70	70	70	10
交联剂(二苯基甲烷-4,4'-双马来酰亚胺)				75				75	50
交联促进剂	二甲基二硫代氨基甲酸锌			15				15	
	磷酸锌								10
间苯二酚-甲醛缩合物					1	1	1	1	50
粘接强度[N/10mm]	5	5	5	10	10	5	10	10	20

[0091] (\*1)Gohsenol GL-05(中京油脂株式会社制)

[0092] (\*2)Zetpol Latex(日本 ZEON 株式会社制)

[0093] (\*3)Pyratex(日本 A&L 株式会社制)

[0094] (\*4) 苯乙烯-丁二烯橡胶浆(旭化成化学品株式会社制)

[0095] 表 7

成分	固体成分质量比(质量份)	
	比较例 10	比较例 11
聚乙烯醇(*1)	10	10
苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶胶乳(*3)	60	60
间苯二酚-甲醛缩合物		2
粘接强度[N/10mm]	5	5

[0097] (\*1)Gohsenol GL-05(中京油脂株式会社制)

[0098] (\*3)Pyratex(日本 A&L 株式会社制)

[0099] 表 8

成分	固体成分质量比(质量份)	
	比较例 12	比较例 13
聚乙烯醇(*1)		10
羧基改性苯乙烯-丁二烯橡胶浆(*4)	30	
苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶胶乳(*3)	70	10
交联剂(二苯基甲烷-4,4'-双马来酰亚胺)	75	50
交联促进剂	二甲基二硫代氨基甲酸锌	15
	磷酸锌	
间苯二酚-甲醛缩合物		50
粘接强度[N/10mm]	5	5

[0101] (\*1)Gohsenol GL-05(中京油脂株式会社制)

[0102] (\*3)Pyratex(日本 A&L 株式会社制)

[0103] (\*4) 苯乙烯-丁二烯橡胶浆(旭化成化学品株式会社制)

[0104] 分别对实施例 1~32 和比较例 1~11 的橡胶加强用线材评价其与具有以下的表 9 所示的组成的橡胶的粘接性。在由表 9 所示的组成形成的橡胶片(宽 10mm×长 50mm×厚 5mm)上,将橡胶加强用线材沿长边(以使橡胶加强用线材的纤维方向与橡胶片的长边方向大致平行的方式)排列,在 190℃下加热 15 分钟,使橡胶加强用线材和橡胶片相互粘接,从而制备试验片。然后,将试验片悬挂在拉伸试验机上,并沿橡胶加强用线材的纤维方向拉伸,测定橡胶片和橡胶加强用线材之间的剥离强度(粘接强度)。其结果在上述的表 1~4、6、7 中示出。

[0105] 分别对实施例 33~36 和比较例 12、13 的橡胶加强用片材评价其与具有以下的表 9 所示组成的橡胶的粘接性。将橡胶加强用片材放置在由表 9 所示的组成形成的橡胶片(宽 10mm×长 50mm×厚 5mm)上,在 190℃下加热 15 分钟,使橡胶加强用片材和橡胶片相



互粘接,从而制备试验片。其后,将试验片悬挂在拉伸试验机上,沿橡胶片的长边方向拉伸,测定橡胶片和橡胶加强用片材之间的剥离强度(粘接强度)。其结果在上述的表 5、8 中示出。

[0106] 表 9

[0107]

成分	质量比
乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶(*5)	100
氧化锌	5
硬脂酸	1
炭黑(*6)	50
二氧化硅(*7)	20
石蜡油(*8)	20
二枯烯基过氧化物	1
硫	2
混合交联促进剂(*9)	2.8
N-氧化二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺(MSA)	1.2
2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(TMDQ)	2
2-巯基苯并咪唑(MB)	1
增粘剂(*10)	5

[0108] (\*5) 乙叉降冰片烯 4 重量%

[0109] (\*6) HAF(三菱化学株式会社制)

[0110] (\*7) Tokusil Gu(株式会社 TOKUYAMA 制)

[0111] (\*8) Sunflex 2280(日本 SUN 化学株式会社制)

[0112] (\*9) EP-150:二硫化二苯并噻唑(DM)、二硫化四甲基秋兰姆(TT)、二乙基二硫代氨基甲酸锌(EZ)(大内新兴化学株式会社制)

[0113] (\*10) 石油树脂 Quinton A-100(日本 ZEON 株式会社制)

[0114] 如表 1~8 所示,实施例比比较例粘接强度高。详细地说,使用了含有聚乙烯醇和

交联剂的处理剂（本发明中的第 1 处理剂）的实施例 1 ~ 36, 与没有使用这种处理剂的比较例 1 ~ 8、10 ~ 12 相比较, 可得到高的粘接强度。另外, 虽然比较例 9、13 使用了聚乙烯醇和交联剂, 但是由于间苯二酚 - 甲醛缩合物的比率高, 因此, 得不到高的粘接力。另外, 虽然在比较例 4、8、12 中使用了交联剂, 但是由于没有使用聚乙烯醇, 因此不能得到高的粘接力。另外, 虽然在比较例 10、11 中使用了聚乙烯醇, 但是由于没有使用交联剂, 因此不能得到高的粘接力。另外, 在使用了锌化合物系的交联促进剂时, 可得到更高的粘接力（实施例 3、4、8、11、12、14、15、16、19、20、24、27、28、30、31、32）。另外, 将实施例 3 的处理剂与相对实施例 3 而言交联剂的比例更高的处理剂（实施例 15）和更低的比例的处理剂（实施例 16）进行比较时, 实施例 3 可得到高的粘接强度。另外, 将实施例 3 的处理剂与相对实施例 3 而言交联剂的比例更高的处理剂（实施例 14）及不含交联促进剂的处理剂（实施例 1）进行比较时, 实施例 3 可得到高的粘接强度。同样地, 将实施例 19 的处理剂与相对实施例 19 而言交联剂的比例更高的处理剂（实施例 31）及更低的比例的处理剂（实施例 32）进行比较时, 实施例 19 可得到高的粘接强度。另外, 将实施例 19 的处理剂与相对实施例 19 而言交联剂的比例更高的处理剂（实施例 30）以及不含交联促进剂的处理剂（实施例 17）进行比较时, 实施例 19 可得到高的粘接强度。

[0115] 以上, 对本发明的实施方式举例进行了说明, 但本发明并不限于上述实施方式, 可以基于本发明的技术思想采用其它的实施方式。

[0116] 工业上应用的可能性

[0117] 本发明的橡胶加强用部件可以实现与橡胶的良好的粘接性, 因此, 可以应用于各种橡胶制品。例如, 也可以适宜地用作对耐热性和耐弯曲疲劳性有高级别要求的同步带等橡胶加强用线材。另外, 本发明的橡胶制品可以承受高负荷, 因此, 能够适用于各种用途。

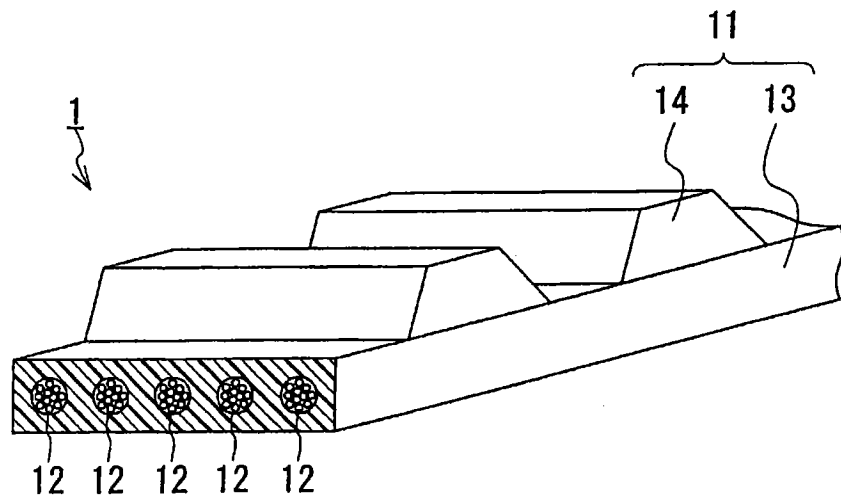


图 1

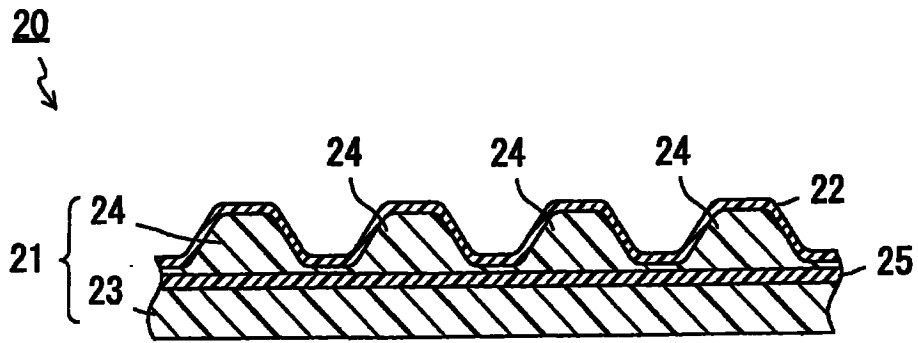


图 2