

**Feb.2005**

No. **9**

**BANDO TECHNICAL REPORT**

バンドーテクニカルレポート

**バンドー化学株式会社**

バンドー テクニカルレポート  
No.9 2005年2月

---

目 次

巻 頭 言

「バンドー テクニカルレポート」第9号刊行にあたって ..... 1  
取締役 専務執行役員 池村 征四郎

特別寄稿

アモルファス分子材料 ..... 2  
大阪大学名誉教授、福井工業大学教授 城田 靖彦

研究論文

動的用途に対して加工性バランスに優れた EPDM ポリマーの研究 ..... 10  
奥野 茂樹/塩山 務

ダブルコグ変速ベルトの開発 ..... 19  
井上 豊茂/高橋 光彦/野中 敬三

短繊維強化ゴムの摩擦に及ぼす相手面と繊維配向の影響 ..... 25  
和田 法明/内山 吉隆/岩井 智昭/近藤 直人/清水 誠司

熱硬化型ポリウレタンゴムによる戸建免震装置に関する研究 ..... 30  
古田 智基/加奈森 聡/迫 康浩/鎌田 穰

有機溶媒中でのポリマー修飾シリカのコロイド結晶のポリマーゲル固定化 ..... 40  
吉永 耕二/藤原 久美子/田中 康行/今田 三樹子/武居 正史

特許・実用新案登録一覧 (2003年10月～2004年9月) ..... 44

新製品紹介

スクリーン印刷の微細化、極薄膜化ニーズに応える「バンコランスキージ」の紹介 ..... 51  
環境に優しく、高画質を発現するサインディスプレイ用インクジェットメディア

「バンドーグランメッセ GM-PSP」の紹介 ..... 54

「光ファイバ用精密研磨フィルム TOPX」の紹介 ..... 59

TOPICS (2003.12～2004.11) ..... 62

**BANDO TECHNICAL REPORT**  
**No.9 (February, 2005)**

---

**CONTENTS**

**FORWARD**

On the 9 <sup>th</sup> Issue of the Bando Technical Report .....	1
Seishiro IKEMURA Senior Executive Officer Marketing, Engineering and R&D	

**SPECIAL ISSUE**

Amorphous Molecular Materials .....	2
Yasuhiko SHIROTA Professor Emeritus of Osaka University Professor of Fukui University of Technology	

**REPORTS**

EPDM with well-balanced processability for dynamic applications .....	10
Shigeki OKUNO / Tsutomu SHIOYAMA	
Development of Double-cogged V-Belt for Variable Speed Transmission .....	19
Toyoshige INOUE / Mitsuhiro TAKAHASHI / Keizou NONAKA	
Effect of Mated Surface and Orientation of Filled Fibers on Friction of Short Fiber Reinforced Rubber .....	25
Noriaki WADA / Yoshitaka UCHIYAMA / Tomoaki IWAI / Naoto KONDO / Seiji SHIMIZU	
Study on Based-Isolation of Wooden House by Using Heat Hardening Polyurethane Rubber .....	30
Tomoki FURUTA / Satoshi KANAMORI / Yasuhiro SAKO / Yutaka KAMADA	
Immobilization of Colloidal Crystals, Formed from Polymer-modified Silica in Organic Solvent, in Polymer Gel with Radical Polymerization .....	40
Kohji YOSHINAGA / Kumiko FUJIWARA / Yasuyuki TANAKA / Mikiko KONTA / Masafumi TAKESUE	

<b>PATENTS</b> .....	44
----------------------	----

<b>NEW PRODUCTS</b> .....	51
---------------------------	----

<b>TOPICS</b> (2003.12 ~ 2004.11) .....	62
---	----



## 巻頭言

「バンドー テクニカルレポート」第9号刊行にあたって

取締役 専務執行役員 池村 征四郎

平素は当社の製品や技術、サービス等に対し格別のお引き立てを賜り、まことに有難うございます。

さて、2004年は日本のみならず世界的な異常気象の年でした。世界各地において大きな気温の変化や風水害等、地球規模の温暖化現象と考えられています。しかし一方、私たちが具体的に環境改善や省エネルギーの課題に取り組もうとしても、全体に及ぼす影響や効果の大きさを考えると、なかなか手をつけることが難しいのも現実です。そうした中で、これからの私達の研究開発においては、たとえそれが小さくとも常にこれらの環境問題を意識したものでなければ、継続的な企業の成長は期待できないと思います。

2006年は当社にとって創業100周年を迎えるわけですが、過去の100年を振り返るのではなく、次の100年を迎えるために、変化して行く環境の中で何をなすべきかを考えた課題の設定が重要と考えます。

今回は、当社が現在注力しております高機能材料開発に関連しまして、大阪大学名誉教授、福井工業大学教授の城田靖彦先生に執筆いただいた特別寄稿を含めて、都合6件のレポートを掲載します。是非これらをご高覧いただき、ご意見ご助言等承れば幸甚に存じます。

## Forward

### On the 9<sup>th</sup> issue of the Bando Technical Report

I would like to extend my sincerest greetings and thanks to our customers for their continued support of our products, technology and services.

As we look back on the year 2004, it difficult to ignore the many natural disasters including typhoons and earthquakes which plagued Japan as well as many other countries worldwide. It is said that global warming has been the major cause of the abnormalities in temperature, which has led to many of the phenomena recently experienced such as typhoons and heavy floods.

While we all know that we must save energy in order to protect the environment, it is sometimes difficult for a company to completely follow through with their intentions as the required action may have a large impact on a company's business.

Nevertheless, in order for businesses to survive in the long term, we as a company need to thoroughly consider the environment and its protection. Although it may only be a small measure, we must promote research and development to take the environment into consideration, otherwise our company will not survive.

The company will celebrate its centennial anniversary in 2006. Instead of recalling the past 100 years, what we have to do is consider what action is needed to inaugurate our bicentennial anniversary amid changing environments in terms of the natural and economic environments.

I am pleased to announce the publication of the 9th edition of the BANDO TECHNICAL REPORT. In this current edition we present 6 reports including a report contributed by Professor Emeritus Yasuhiko Shirota of Osaka University, who also acts as Professor of Fukui University of Technology.

We would appreciate your taking a glance at the BANDO TECHNICAL REPORT for the benefit of your research and production development. If you have any comments or advice we would pleased to receive them.

Seishiro Ikemura  
Senior Executive Officer  
Marketing, Engineering and R&D

# アモルファス分子材料

## Amorphous Molecular Materials

城田 靖彦\*<sup>1</sup>

Yasuhiko SHIROTA

This article describes some fundamental aspects of amorphous molecular materials and the recent progress of our studies on photo- and electroactive amorphous molecular materials, e.g., photochromic amorphous molecular materials, amorphous molecular resists, and amorphous molecular materials for use in organic electroluminescent devices. It is shown that like polymers, small organic molecules can also form stable amorphous glasses if their molecular structures are properly designed and that like crystals and liquid crystals, amorphous molecular materials constitute a new class of versatile materials for various applications. A new field of organic materials science that deals with amorphous molecular glasses has been opened up.

### 1. 緒 言

物質のモルフォロジーと物性との相関は、材料科学における興味ある課題であるとともに、モルフォロジーの制御は工学的応用においてきわめて重要である。単結晶、多結晶、液晶、アモルファス物質などいくつかの物質形態のなかで、アモルファス物質は、成形加工性に優れるとともに透明性、等方性、均一性などの特徴を有しており、近年、無機材料、金属材料の分野において新しい材料として注目を集めている。有機材料については、非晶性高分子および有機低分子化合物を高分子バインダーに分散した高分子複合材料がよく知られている。

一方、有機低分子化合物は、一般に結晶化しやすく、融点以下では通常結晶として存在する。もし、アモルファスガラスを容易に形成する有機低分子化合物を創製することができれば、それらは、それ自身で均一なアモルファス膜を形成し、高分子バインダーによる希釈効果のない新しい有機材料の一群となることが期待される。また、これらの物質群に光・電子機能を付与することができれば、アモルファス状態の特徴を生かした新規な光・電子デバイスの作製が可能になると考えられる。さらに、このような物質群の創製研究は、材料開発の観点から興味深いのみならず、新しい物質系としての分子性アモルファスガラスを対象とする新しい学問領域を切り拓くことになると考えられる。

このような観点から、筆者らは、室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成する有機低分子化合物群（これらをアモルファス分子材料と名づけた）の創製とそれらの構造、反応、物性・機能解析、および応用に関する一連の研究を1980年代後半から行ってき

た。光・電子機能を付与する観点から、 $\pi$ 電子系で構成されるアモルファス分子材料の創製を目指した<sup>1)</sup>。その後、アモルファス分子材料に関する研究は、とくに有機エレクトロルミネッセンス素子用材料への応用の観点から活発に行われるようになった。今日では、適切な分子設計を行えば、一般に結晶化しやすいと考えられていた有機低分子化合物も安定なアモルファスガラスを形成できることが広く知られるようになるとともに、アモルファス分子材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料として重要な位置を占めるに至っている<sup>2)</sup>。

本稿では、アモルファス分子材料についての基本的なことがらについて述べ、光・電子機能性アモルファス分子材料の創製に関する筆者らの研究の一端について紹介させていただく。

### 2. アモルファス分子材料の特性

アモルファス分子材料は、以下のような点で特徴づけられ、興味をもたれる。

1) アモルファスガラスは、熱力学的非平衡系であり、熱力学的平衡系へと構造緩和する傾向があり、高分子で知られているようなガラス転移現象を示す。2) アモルファス分子材料は、圧力、温度に依存して、結晶、ガラス、過冷却液体、等方性液体、などいくつかの異なった形態をそれぞれ純粋の状態ととり得る。3) 結晶、液晶が光学的異方性を示すのに対し、アモルファスガラス状態は等方的であり、かつ、粒界がなく均一な性質を示す。4) アモルファスガラス状態は自由体積の存在および分子間距離ならびに分子配向の不規則性によって特徴づけられる。5) 真空蒸着あるいは溶液からのスピンコート法により均一なアモルファス薄膜を容易に形成する。

\*<sup>1</sup> 大阪大学名誉教授、福井工業大学教授

### 3. アモルファスガラス状態の生成と確認

アモルファスガラス状態は、一般に、熔融状態にある物質を急速冷却するか、あるいは低温基板上へ真空蒸着を行うなど、分子の重心の位置や配向を無秩序状態にして、その状態を凍結することによって得られる。アモルファスガラス状態の生成は、通常、偏光顕微鏡観察、X線回折(XRD)測定、示差走査熱量測定(DSC)などによって確認される。偏光顕微鏡観察においては、結晶が光学的異方性のためクロスニコル状態でも明るく観測されるのに対して、アモルファスガラスは、等方性であるために光が透過せず、暗黒色にみえる。XRD測定においては、結晶ではブラッグ反射に基づく特有の鋭いピークが現れるのに対し、アモルファスガラスでは幅広いハローのみが観測される。DSCでは、アモルファスガラス試料を加熱すると、ガラス転移現象が認められ、ガラス状態から過冷却液体状態(高分子の場合はゴム状態)へ緩和する。ガラス転移現象が認められる温度がガラス転移温度( $T_g$ )であり、その温度で熱容量(比熱)が変化し、それに基づく熱流束変化が観測される。

### 4. アモルファス分子材料の設計

有機低分子化合物は、一般に結晶化速度が著しく速いため、多くの場合、熔融状態を急冷しても直ちに結晶化してしまう。それでは、どのような分子設計をすれば、有機低分子化合物にアモルファスガラス形成能を付与することができるようになるのであろうか。筆者らは、結晶化の速度を抑制することが重要であると考え、非平面分子構造を有すると考えられる4, 4, 4-トリリス(ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(TDATA)系、1, 3, 5-トリリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン系(TDADB)系、1, 3, 5-トリリス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]ベンゼン(TDAPB)系などの $\pi$ -電子系スターバースト分子群(図1)を設計・合成し、それらのモルフォロジーを検討した。トリフェニルアミンやトリフェニルベンゼンは、非平面分子構造を有するにもかかわらず融液を冷却しても直ちに結晶化してしまうが、設計・合成した分子群の多くは、室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成することを見いだした。

創出したいくつかのアモルファス分子材料について単結晶を育成し、X線結晶構造解析を行った結果、それらはすべて非平面分子構造を有していることが明らかになった。また、分子構造とガラス形成能・生成したガラス状態の安定性・ガラス転移温度との相関を検討し、得られた知見から、アモルファス分子材料創製のためのいくつかの分子設計指針を提示した。これらに基づいて、100種以上の新規アモルファス分子材料を

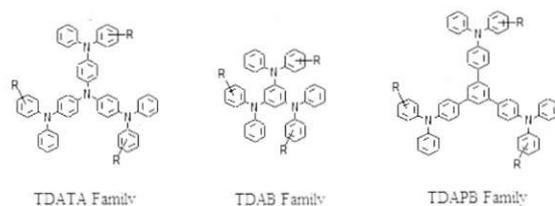


図1  $\pi$ -電子系スターバースト分子群

創製した。

創製したアモルファス分子材料は、1) 多くの場合、結晶として単離されるが、初めからアモルファスガラスとして得られる場合もある、2) カラムクロマトグラフィー、再結晶法などにより容易に精製することができる、3) 分子構造が明確で、分子量分布のない純物質である。4) 明確なガラス転移現象が認められる、5) 多くのアモルファス分子材料は、ガラス転移温度以上に加熱すると結晶化し、二つ以上の異なった結晶形態をとるポリモルフィズムの現象を示す、ことが明らかとなった。

### 5. 光・電子機能性材料への展開

アモルファス分子材料に光・電子機能を付与することができれば、それ自身で均一なアモルファス膜を形成する新しい材料としていろいろな応用展開が可能である。筆者らは、導電性アモルファス分子材料、フォトクロミックアモルファス分子材料、アモルファス分子性レジスト、有機エレクトロルミネッセンス素子用アモルファス分子材料など、次世代の光・電子機能材料に対する新しい概念を提示し、これらの概念に基づいて各種光・電子機能性アモルファス分子材料を創製した。

ここでは、フォトクロミックアモルファス分子材料、アモルファス分子性レジスト、有機エレクトロルミネッセンス素子用アモルファス分子材料について述べる。

### 6. フォトクロミックアモルファス分子材料

フォトクロミック化合物は、近年、光メモリーや光スイッチなどフォトニクスへの応用の観点から新たな注目を集めている。フォトクロミック化合物を各種デバイスに応用する場合の望ましい形態は薄膜であり、この観点から、これまでフォトクロミッククロモフォアを有する高分子や低分子フォトクロミック化合物を高分子バインダーに分散した複合系高分子について研究がなされてきた。筆者らは、「フォトクロミックアモルファス分子材料」という新しい概念を提示し<sup>3)</sup>、この

概念に基づいて、これまでにアゾベンゼンやジチエニルエテンクロモフォアを含むフォトクロミックアモルファス分子材料を創出した。フォトクロミックアモルファス分子材料は、それ自身でアモルファス薄膜を容易に形成するとともに、高分子や高分子分散系に比べてフォトクロミッククロモフォアの希釈効果のない新しい物質系として基礎・応用両面から興味もたれる。

## 6.1 アゾベンゼンクロモフォアを含むアモルファス分子材料

これまでに、図2に示すような新規アゾベンゼン誘導体を創出した。これらはいずれも、融液を室温で放冷することによりアモルファスガラスを容易に形成した。また、これらの物質系は、ベンゼン溶液からのスピコート法あるいは真空蒸着法によって容易にアモルファス薄膜を形成し、フォトクロミズムを示した。例えば、スピコート法によって作製したDBABのアモルファス薄膜に室温で450nmの光を照射すると、*trans*→*cis*光異性化反応が進行し、430nm付近の吸光度が減少した。光定常状態に達した後、今度は550nmの光を照射すると、*cis*→*trans*逆異性化反応が進行し、元のスペクトルに回復した。450nmと550nmの波長の光をそれぞれある一定時間ずつ交互に照射すると、*trans*→*cis*および*cis*→*trans*光異性化反応に基づく良好な繰返し特性を示した。

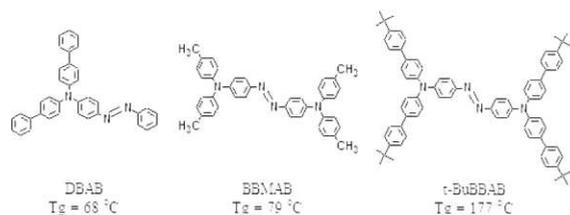


図2 アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料

アモルファス薄膜中の光定常状態における*cis*-体の割合は、いずれの化合物についても溶液中のそれに比べて小さくなることが分かった(450nm照射時の光定常状態におけるDBABの*cis*-体の割合:トルエン溶液0.81、アモルファス薄膜0.53)。このことは、溶液中ではすべての分子が異性化可能であるのに対して、アモルファス薄膜中では局所的自由体積が十分大きくないために異性化できない分子が存在することに基づくと推察される<sup>3,4)</sup>。

一般に、アゾベンゼン誘導体の*cis*-体は不安定であり、熱的に容易に*trans*-体に戻る。フォトクロミックアモルファス分子材料を光メモリーデバイスへ応用する場合には、アモルファス薄膜中で光生成した*cis*-体を安定化させることが必要である。筆者らは、分子サイズの拡大が光異性化により生成した*cis*-体を安定化させ

るための分子設計指針の一つになると考え、BBABおよび*t*-BuBBABを設計・合成した。その結果、*t*-BuBBABの場合には、暗所30℃で5日以上放置しても生成した*cis*-体の約80%は*trans*-体に戻らず、熱的に安定であることが示された。140℃付近に加熱すると、光異性化した*cis*-体は10分程度でほぼすべて*trans*-体に戻り、*cis*→*trans*熱異性化反応を温度によって制御できることが分かった<sup>3)</sup>。

最近、アゾベンゼンクロモフォアを含む高分子膜にレーザー光の二光波を干渉露光すると、膜の表面に干渉縞に対応する凹凸のレリーフ(表面レリーフグレーティング、SRG)が形成されることが報告され、基礎面からのみならず、書き換え可能なホログラムその他への応用の観点からも注目されている。SRG形成は、アゾベンゼンの*trans*→*cis*および*cis*→*trans*光異性化反応の繰返しに伴って物質移動が起こることに基づく。SRG形成のメカニズムとして、圧力勾配モデル、光電場勾配力モデル、分子の異方性拡散モデル等が提案されているが、まだ十分解明されていない。筆者らは、フォトクロミックアモルファス分子材料もSRG形成の候補になりえると考え、また、フォトクロミックアモルファス分子材料は、高分子主鎖やそのからまりあいが存在しないため、高分子系に比べてより単純な系であり、SRG形成と分子構造との相関を検討するのに適していると考え、アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料を用いてSRG形成を検討した。例えば、DBABアモルファス薄膜にアルゴンイオンレーザー光(488nm)の二光波を照射することにより、回折効率23%、260nmの凹凸を有するSRGが形成されることを見出し<sup>5)</sup>、SRG形成に必ずしも高分子の存在は必要ではなく、アモルファス分子材料も有力なSRG形成材料となることが明らかとなった。それでは、アモルファス分子材料と高分子でSRG形成能がどのように異なるのであろうか。このことに関して知見を得るために、アモルファス分子材料と同一のアゾベンゼン骨格を有するビニル高分子を合成し、両者のSRG形成能を比較検討した。その結果、アモルファス分子材料におけるSRG形成の速度がより速いことが分かった<sup>6)</sup>。この結果は、高分子に比べてアモルファス分子材料の物質移動がより容易に起こることを示唆している。

## 6.2 ジチエニルエテンクロモフォアを含むフォトクロミックアモルファス分子材料

筆者らは、熱安定性と繰返し特性に優れるジチエニルエテンクロモフォアを含む新規分子群(図3)を設計・合成し、これらの化合物がいずれもアモルファスガラスを容易に形成することを見出した。スピコート法によって得られるこれらのアモルファス薄膜は、溶液系と同様に、光閉環-光開環反応に基づくフォトクロミズムを示した<sup>7)</sup>。これらの系は顕著な色彩変化を示すことから、可視画像形成への応用が可能であり、

偏光を利用することにより、ジチエニルエテン系フォトクロミックアモルファス分子材料を用いて同一場所に二重画像を形成させることができた<sup>8)</sup>。この二重画像は、両眼に互いに直行する二つの偏光子を用いると立体画像として認識することが可能である。

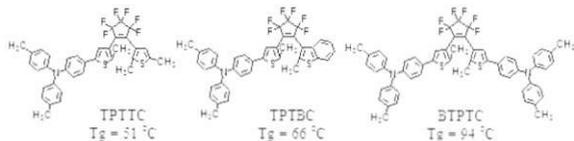


図3 ジチエニルエテン系フォトクロミックアモルファス分子材料

## 7. 分子性アモルファスレジスト材料

半導体素子の高集積化の要請に伴い、リソグラフィプロセスによる微細加工技術は目覚ましい発展を遂げている。今後の開発目標となっている4Gbit DRAMの作製には、65 nm以下の高解像度が要求されるものと考えられ、リソグラフィプロセスならびにレジスト材料の両面から活発な研究開発が進められている。電子線リソグラフィは、微細パターンの直接描画を可能にし、将来のナノリソグラフィプロセスとして有望である。

これまで用いられているレジスト材料は、製膜性の観点から高分子系に限られているが、ナノメータサイズのパターンを得ようとする場合、表面やラインのラフネスが無視できなくなってくる。ナノメータサイズの高解像度達成のためには、分子サイズを小さくすることが一つの方法論と考えられ、低分子系レジストの開発は、将来の単電子デバイスなどナノメータサイズのパターン形成が必要とされる素子を作製するためのブレイクスルーとなると考えられる。このような観点から、筆者らは、「分子性アモルファスレジスト」という新しい概念を提示し、この概念をもとに、それらの創製研究を行った。

分子性アモルファスレジストの設計指針として、光あるいは電子線照射により開裂または架橋反応を起こす官能基あるいは極性変化を起こす反応性官能基を製膜性に優れたアモルファス分子材料の骨格に導入することを考えた。この設計指針に基づいて、新規なネガ型およびポジ型分子性レジストを設計・合成し、それらの電子線レジスト特性を評価した。20keVまたは50keVの電子線照射装置を用いて、シリコン基板上にスピコート法により作製した分子性レジスト膜（膜厚：約0.5 μm）に電子線照射を行い、現像した。

創出したASITPAおよび*o*-, *m*-, *p*-VCTPB（図4）は、電子線照射部が有機溶媒に不溶となり、ネガ型のパターンを形成した。分子性レジストASITPAを用い、

1996年の時点において70nmのラインパターンの作製が可能であることを報告した<sup>9)</sup>。

*o*-, *m*-, および *p*-VCTPBの感度は、それぞれ15, 46および30 μC・cm<sup>-2</sup>であったが<sup>10)</sup>、分子性レジストの実用化の観点からは感度の向上が必要であった。そこで、化学増幅の概念を導入して高感度ポジ型分子性レジスト、1,3,5-トリス[2-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]ベンゼン (*o*-BCOTPB)、1,3,5-トリス[3-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]ベンゼン (*m*-BCOTPB)、1,3,5-トリス[4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]ベンゼン (*p*-BCOTPB)、および5,5'-ビス(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-5''-[4,4''-ビス(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-1,1':3',1''-ターフェニル-5'-イル]-1,1':3',1''':3'',1''':3''',1''''-キルクフェニル(BCOQP)(図4)を設計・合成した。これらのレジスト材料に酸発生剤としてジフェニルヨードニウム塩(DPI)を10wt%添加した系は、電子線照射部が現像液(5wt% TMAH水溶液とIPAの30:7混合溶媒)に可溶となり、ポジ型のパターンを形成した。50keVの電子線を照射したときの*p*-BCOTPBおよびBCOQPの感度は、それぞれ4.4および20 μC・cm<sup>-2</sup>であり<sup>11)</sup>、化学増幅の概念を導入することにより、実用化レベル(20 μC・cm<sup>-2</sup>以下)の極めて高い感度を有するポジ型分子性レジストを創出することができた。ラインパターンは、それぞれ40nmおよび25nmであり、分子性アモルファスレジストは将来のナノリソグラフィ用材料として期待がもてることが示された。

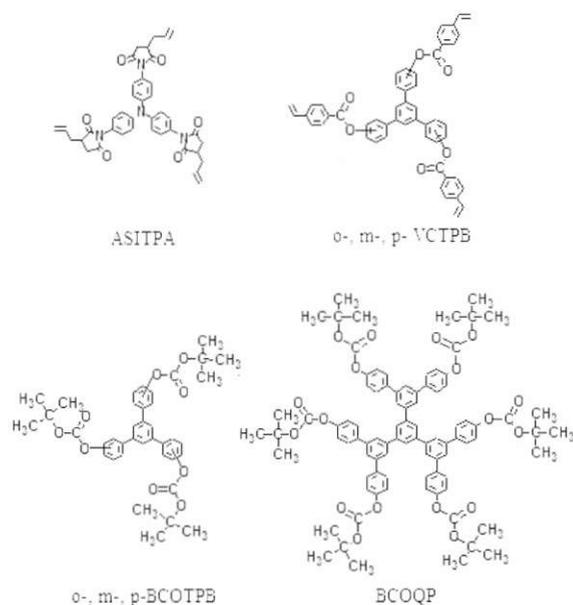


図4 分子性アモルファスレジスト材料

## 8. 有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子用アモルファス分子材料

有機EL素子は、無機半導体を用いる発光ダイオード(LED)が点光源であるのに対し、面発光であり、大面積薄膜素子・フレキシブル素子の作製を可能にするなどの特徴を有している。また、液晶表示素子に比べて自発光型であり、高輝度、視野角依存性がない、などの特徴を有しており、次世代の新しい表示素子として各種モバイルディスプレイや薄型テレビなどへの用途が期待されている。各種照明用光源としての用途も注目されている<sup>12)</sup>。

有機EL素子の性能は、電極からのキャリア注入効率、電荷バランス、正孔と電子との再結合によって生じる電子的励起状態の多重度、発光材料の発光量子収率、および発光の取り出し効率などによって決まり、多層型素子においてそれぞれの役割を担う正孔輸送材料、電子輸送材料、電荷ブロッキング材料、および発光材料の性能に依存する。したがって、高性能有機EL素子の開発にあたっては、優れた発光材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、電荷ブロッキング材料の開発が鍵を握っている(図5)。結晶粒界のない均一な薄膜を形成する有機アモルファス物質は、有機EL素子用材料の有力な候補として活発な研究開発が行われ、一部実用化に至っている。

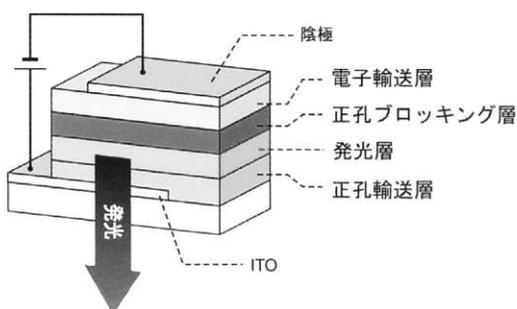


図5 多層型有機エレクトロルミネッセンス素子と用いられる材料

### 8.1 正孔輸送材料

正孔輸送層は、陽極から発光層への正孔注入効率を高めるとともに、陰極から発光層に注入された電子が陽極へ抜け出ることを防ぐ電子ブロッカーとしての役割を果たす。イオン化ポテンシャルの異なる正孔輸送材料を積層してITO電極から発光層への正孔注入のエネルギー障壁を段階的に下げることが、正孔注入効率を高めるための有効な方法の一つと考えられる。

筆者らは、この観点から、非常に低いイオン化ポテンシャル(5.1 eV)で特徴づけられるアモルファス分子材料、4,4',4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(*m*-MTDATA)が、正孔輸送層を

二層に積層した新しい多層型有機EL素子における正孔輸送層1(正孔注入層)用の優れた材料となることを明らかにした(図6)。すなわち、それまでのトリス(8-キノリラート)アルミニウム( $Alq_3$ )発光層とN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]4,4'-ジアミン(TPD)その他の正孔輸送層からなる二層型有機EL素子に比べて、*m*-MTDATAを用いる多層型素子がより優れた発光特性ならびに耐久性を示すことを見だし、耐久性素子構築への道を開いた。さらに、*m*-MTDATAよりも耐熱性を高めた正孔輸送層1(正孔注入層)用材料として、4,4',4''-トリス[1-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(1-TNATA)、4,4',4''-トリス[2-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(2-TNATA)、および4,4',4''-トリス[9,9-ジメチルフルオレン-2-イル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(TFATA)(図7)などを開発した。これらTDATA系分子群は、いずれも100°C以上のガラス転移温度、非常に低い固相イオン化ポテンシャルおよび均一なアモルファス薄膜形成能を有していることで特徴づけられる。

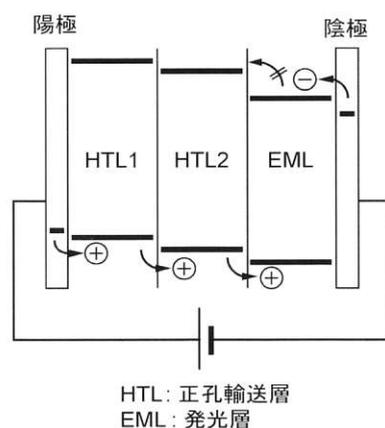


図6 正孔輸送層を積層した有機エレクトロルミネッセンス素子

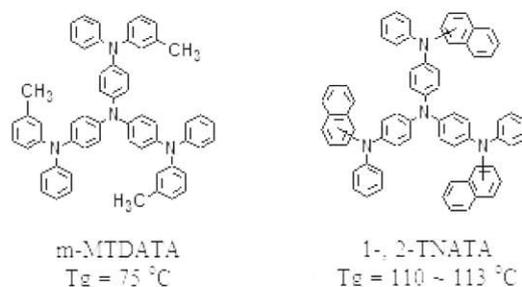


図7 正孔輸送層1(正孔注入)用アモルファス分子材料

正孔輸送層2には、正孔輸送層1に用いられる材料よりも高いイオン化ポテンシャルを有する材料が用いられ、以下のような正孔輸送性アモルファス分子材料、4,4',4''-トリス[N-カルバズリル]トリフェニルアミン

(TCTA)、1,3,5-トリス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)フェニルアミノ]ベンゼン (*p*-DPA-TDAB)、1,3,5-トリス[4-[メチルフェニル(フェニル)アミノ]フェニル]ベンゼン(MTDAPB)、N,N'-ビス(9,9'-ジメチルフルオレン-2-イル)-N,N'-ジフェニルフルオレン-2,7-ジアミン(PFFA)、N,N,N',N'-テトラキス(9,9'-ジメチルフルオレン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(FFD)(図8)などを開発した。これらの材料は、広く用いられている正孔輸送材料TPD、*a*-NPDに比べて、モルフォロジー安定性ならびに耐熱性に優れる。

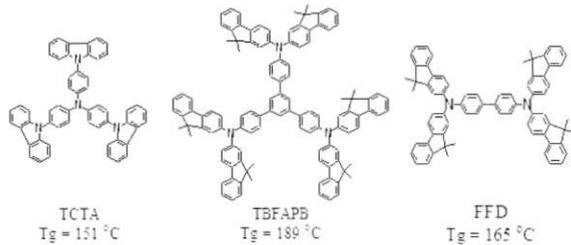


図8 正孔輸送性アモルファス分子材料

TCTA (T<sub>g</sub> 151°C) を用いて、耐熱性有機EL素子を最初に報告して以来、これらの材料を用いて、いくつかの耐熱性有機EL素子を開発した。正孔輸送層1用材料としてTFATAを、正孔輸送層2用材料としてFFDを、発光材料としてAlq<sub>3</sub>を用いた有機EL素子(ITO/TFATA(300Å)/FFD(200Å)/Alq<sub>3</sub>(500Å)/MgAg)は、3.0V以上の電圧印加によりAlq<sub>3</sub>の発光に基づく緑色の発光を示し、優れた発光特性を示すとともに、170°Cの高温条件下においても安定に作動した<sup>13)</sup>。

## 8.2 電子輸送材料

電子輸送層は、陰極から発光層への電子注入効率を高めるとともに、陽極から発光層に注入された正孔が陰極へ抜け出ることを防ぐ正孔ブロッカーとしての役割を果たす。緑色発光材料であるAlq<sub>3</sub>は、優れた電子輸送材料としても広く用いられているが、電子輸送材料の例は正孔輸送材料に比べて少なく、優れた電子輸送材料の開発は依然として重要課題である。

筆者らは、モルフォロジー安定性ならびに耐熱性に優れる新しいタイプの電子輸送性アモルファス分子材料としてボロン含有化合物を提案し、5,5'-ビス(ジメチルポリル)-2,2'-ビチオフェン(BMB-2T)、5,5'-ビス(ジメチルポリル)-2,2':5',2''-ターオフェン(BMB-3T)<sup>14)</sup>および1,3,5-トリス[5-(ジメチルポリル)チオフェン-2-イル]ベンゼン(TMB-TB)<sup>15)</sup>(図9)などを創出した。これらの化合物はいずれも可逆的陰極還元過程を示し、生成するアニオンラジカルは安定である。BMB-2TおよびBMB-3Tは、Alq<sub>3</sub>よりも電子受容性に優れ、Alq<sub>3</sub>と積層することによりAlq<sub>3</sub>への電子注入用材料として機能し、素子の性能が向上することを見い

だした。TMB-TBは、Alq<sub>3</sub>とほぼ同程度の電子受容性を有し、Alq<sub>3</sub>よりも正孔ブロッッキング性により優れた新規な電子輸送材料である。

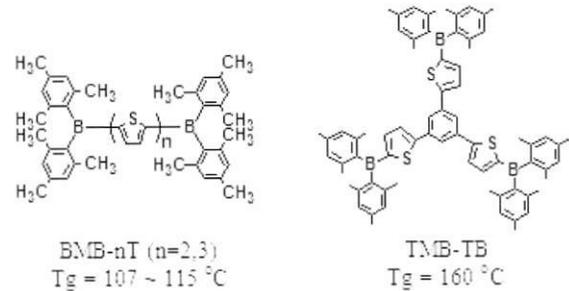


図9 ボロン含有電子輸送性アモルファス分子材料

## 8.3 ホールブロッッキング材料

有機EL素子のうち、青色発光素子に関しては十分な性能を示すものは少なく、その開発は重要な研究課題であった。また、青色発光より短波長側の青紫色発光有機EL素子の開発は、各種発光性ドーパントへのエネルギー移動を利用することにより多色発光を実現できるという点で重要である。

青色あるいは青紫色発光材料の候補として、電子供与性の性質を有し、正孔輸送材料として機能する物質群がいくつか挙げられる。これらの材料を発光材料として用いるためには電子輸送材料を組み合わせる必要があるが、Alq<sub>3</sub>などの電子輸送材料を用いた場合には、Alq<sub>3</sub>層からの緑色発光が観測され、青紫色発光は得られない。これは、Alq<sub>3</sub>のホールブロッッキング特性が十分でないために、青紫色発光材料の層からAlq<sub>3</sub>層へ正孔が流出することに基づく。青紫色発光を取り出すための有効な方法の一つは、ホールがAlq<sub>3</sub>電子輸送層に流出するのを防ぐホールブロッッキング層を発光層と電子輸送層の間に挿入することである。これまでに、ホールブロッッキング材料として2,9'-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)を用いた研究例があるが、BCPは、多くの正孔輸送性発光材料とエキサイプレックスを形成し、長波長領域にエキサイプレックス発光を示すためホールブロッカーとして適切でない<sup>16)</sup>。

筆者らは、新規な一群のホールブロッッキングアモルファス分子材料、1,3,5-トリス(ビフェニル-4-イル)ベンゼン(TBB)、1,3,5-トリス(4-フルオロビフェニル-4'-イル)ベンゼン(F-TBB)、1,3,5-トリス(9,9'-ジメチルフルオレン-2-イル)ベンゼン(TFB)、1,3,5-トリス[4-(9,9'-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]ベンゼン(TFPB)<sup>17)</sup>(図10)、および一群の新規なボロン含有アモルファス分子材料、トリス(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)ボラン(TPhB)、トリス(2,3,5,6-テトラメチルビフェニル-4-イル)ボラン(TBPhB)、トリス

(2,3,5,6-テトラメチル-1,1':4',1''-ターフェニル-4-イル)ボラン (TTPhB)、およびトリス[4-(1,1':3',1''-ターフェニル-5'-イル)-2,3,5,6-テトラメチルフェニル]ボラン (TTPhPhB)<sup>18)</sup>を創出し、これらを用いて高性能青紫色発光有機EL素子を開発した。

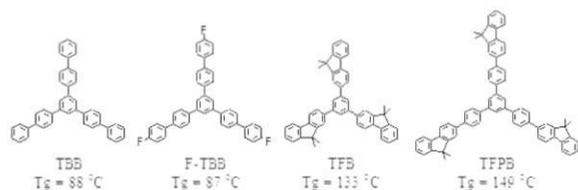


図10 ホールプロッキングアモルファス分子材料

例えば、正孔輸送層に4,4',4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン (*m*-MTDATA)、発光層にTPD、ホールプロッキング層にF-TBBおよび電子輸送層にAlq<sub>3</sub>を用いる四層型有機EL素子(ITO/*m*-MTDATA(500Å)/TPD(200Å)/F-TBB(100Å)/Alq<sub>3</sub>(200Å)/MgAg)は、明るい青紫色の発光(ピーク波長:404nm)を示し、そのELスペクトルはTPDのPLスペクトルとよく一致した。最高輝度は15Vにおいて3,960 cd・m<sup>-2</sup>、100 cd・m<sup>-2</sup>発光時における外部量子収率は1.4%であり、良好な性能を示した。また、ホールプロッキング層にTTPhPhBを用いる四層型素子(ITO/*m*-MTDATA(400Å)/TPD(200Å)/TTPhPhB(100Å)/Alq<sub>3</sub>(300Å)/LiF/Al)は、ホールプロッキング層にF-TBBを用いる素子と同様に、TPDからの発光に基づく青紫色発光を与え、最高輝度は11Vにおいて26,000 cd・m<sup>-2</sup>、300 cd・m<sup>-2</sup>発光時における発光効率および外部量子収率は、それぞれ0.33 lm・W<sup>-1</sup>および1.5%であった。

#### 8.4 発光材料

有機EL素子における発光層は正孔と電子の再結合中心であり、発光層に用いられる材料は、正孔および電子注入に対する適切な最高被占分子軌道(HOMO)および最低空分子軌道(LUMO)エネルギーレベルを有すること、および生成するカチオンラジカルとアニオンラジカルがともに安定なバイポーラ性を有することが望まれる。さらに、高い発光量子収率を有していることが望まれる。そのほかに、均質で安定なアモルファス薄膜を容易に形成し、耐熱性に優れる(高いガラス転移温度を有する)ことが要求される。緑色発光材料あるいは発光性ドーパントのホスト材料として広く用いられているAlq<sub>3</sub>は、カチオンラジカル、アニオンラジカルともに不安定であり、このことは素子の長期的劣化につながると考えられる。

筆者らは、発光材料に対する上述の要求性能をすべて満たす一群のバイポーラ性発光性アモルファス分子材料、FIAMB-nT(n=0~3)(図11)、を創出した<sup>19,20)</sup>。

これらは、いずれも安定なアモルファスガラスを容易に形成し、120℃以上の高いガラス転移温度を有する。また、陽極酸化過程および陰極還元過程がともに可逆であり、比較的高い蛍光量子収率を示す。分子中のオリゴチオフェンの共役鎖長を変化させることにより、発光色を制御することができる。

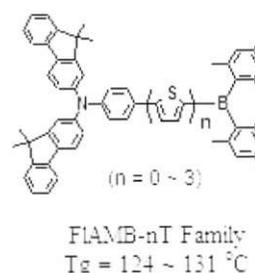


図11 バイポーラ特性を有する発光性アモルファス分子材料

正孔注入層として*m*-MTDATA、発光層としてFIAMB-nT、ホールプロッキング層として5,5'-ビス(ジメチルボリル)-2,2'-ピチオフェン(BMB-2T)、電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を用いた四層型素子(ITO/*m*-MTDATA(500Å)/FIAMB-nT(200Å)/BMB-2T(200Å)/Alq<sub>3</sub>(100Å)/LiF/Al)は、それぞれFIAMB-nT(n=0,1,2,3)の発光に基づく緑青、緑、黄緑、黄色発光を与え、いずれも優れた特性を示した。例えば、FIAMB-1Tを用いた緑色発光有機EL素子は、最高輝度26,000 cd・m<sup>-2</sup>、300 cd・m<sup>-2</sup>発光時における発光効率および外部量子収率3.1 lm・W<sup>-1</sup>および2.0%を示し、蛍光を利用する未ドーブ系緑色発光有機EL素子のなかで最高レベルの値を示す<sup>20)</sup>。

白色発光有機EL素子の開発は、照明用光源としての応用の観点から興味深い課題である。多色発光性アモルファス分子材料FIAMB-nT(n=0~3)の創製は、それらの適切な組み合わせにより白色発光有機EL素子の開発を可能にする。発光層としてFIAMB-0TおよびFIAMB-3Tを用いる五層型素子(ITO/*m*-MTDATA(500Å)/FIAMB-0T(100Å)/FIAMB-3T(100Å)/F-TBB(200Å)/Alq<sub>3</sub>(100Å)/LiF/Al)は白色発光を示し、最高輝度は11Vにおいて16,000 cd・m<sup>-2</sup>、300 cd・m<sup>-2</sup>発光時における発光効率および外部量子収率は、それぞれ1.2 lm・W<sup>-1</sup>および0.90%であり、良好な特性を示した<sup>20)</sup>。

創出したFIAMB-nTは、有機EL素子における電荷再結合中心としての要求性能をすべて満たすことから、発光性ドーパントの優れたホスト材料としても機能する。緑色発光を示すFIAMB-1Tをホスト材料、ルブレンを発光性ドーパントとして用いる多層型有機EL素子(ITO/*m*-MTDATA/5wt%ルブレン:FIAMB-1T/BMB-2T/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al)は、ルブレンからの黄色発光を示

し、最高輝度は  $35,700 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $300 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$  発光時における発光効率および外部量子収率は、それぞれ  $4.3 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$  および  $2.1\%$  であった。このように、FIAMB-nTは発光性ドーパントのホスト材料としても優れていることが示された<sup>20)</sup>。

## 9. おわりに

本稿では、アモルファス分子材料の機能に焦点をあてて、最近の研究の一端を紹介させていただいた。今日では、適切な分子設計を行えば、一般に結晶化しやすいと考えられていた有機低分子化合物も容易に安定なアモルファスガラスを形成できることが広く知られるようになるとともに、アモルファス分子材料は、結晶、液晶と並んで普遍的な材料の一つとみなされるようになった。分子性アモルファスガラスを研究対象とする新しい学問領域がひらけており、基礎・応用両面から今後のさらなる発展が期待される。

## 10. 参考文献

1. Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1 (2000) and references cited therein.
2. 稲田 宏、バンドーテクニカルレポート、No. 8、30 (2004)。
3. Y. Shirota, K. Moriwaki, S. Yoshikawa, T. Ujike, and H. Nakano, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2579 (1998).
4. H. Nakano, T. Takahashi, T. Kadota, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **14**, 1157 (2002).
5. H. Ando, T. Takahashi, H. Nakano, and Y. Shirota, *Chem. Lett.*, **33**, 1152 (2004).
6. H. Utsumi, D. Nagahama, H. Nakano, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2436 (2000).
7. H. Utsumi, D. Nagahama, H. Nakano, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2612 (2002).
8. M. Yoshiiwa, H. Kageyama, Y. Shirota, F. Wakaya, K. Gamo, and T. Takai, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2605 (1996).
9. T. Kadota, H. Kageyama, F. Wakaya, K. Gamo, and Y. Shirota, *Mater. Sci. Eng., C*, **16**, 91 (2001).
10. T. Kadota, H. Kageyama, F. Wakaya, K. Gamo, and Y. Shirota, *Chem. Lett.*, **33**, 706 (2004).
11. 城田靖彦、学術月報、Vol. 57、No. 2、68 (2004)。
12. T. Noda and Y. Shirota, *J. Amer. Chem. Soc.*, **120**, 9714 (1998).
13. M. Kinoshita and Y. Shirota, *Chem. Lett.*, 614 (2001).
14. Y. Shirota, M. Kinoshita, and K. Okumoto, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **4464**, 203 (2002).
15. K. Okumoto and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1231 (2001); *Chem. Mater.*, **15**, 699 (2003).
16. M. Kinoshita, H. Kita, and Y. Shirota, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 780 (2002).
17. Y. Shirota, M. Kinoshita, T. Noda, K. Okumoto, and T. Ohara, *J. Amer. Chem. Soc.*, **122**, 11021 (2000).
18. H. Doi, M. Kinoshita, K. Okumoto, and Y. Shirota, *Chem. Mater.*, **15**, 1080 (2003).



城田 靖彦

Yasuhiko SHIROTA  
大阪大学名誉教授  
福井工業大学教授

# EPDM with well-balanced processability for dynamic applications

## 動的用途に対して加工性バランスに優れた EPDM ポリマーの研究

Shigeki OKUNO\*<sup>1</sup>

奥野 茂樹

Tsutomu SHIOYAMA\*<sup>2</sup>

塩山 務

近年、エチレンプロピレンゴム (EPDM) はエンジンマウントや伝動ベルトのような動的用途に広く使用されるようになってきている。従来より動的用途で用いられてきた、天然ゴム (NR) やクロロプレンゴム (CR) に比べ、EPDM の練りゴム加工性は大きく異なり、現有の加工設備で加工可能な配合設計、ポリマーの選択設計は重要な課題の一つである。

本報では、EPDM練りゴムのロールミル加工性、グリーン強度及びタックのバランス設計につき検討する。ロールミルでは、練りゴムのバギングを発生させないことが重要である。グリーン強度は未加硫のゴムシートが裂けないために必要であり、又、タックは、未加硫ゴムを貼り合せて製品を成形する際に必要となる。ロールミル加工性についてはムーニー粘度計で測定されたムーニー粘度とムーニー緩和を指標とし、Tokita-Whiteのロールミル加工性と関連づける。得られた結果をもとに、優れたロールミル加工性を得る為のポリマー設計につき考察する。高いグリーン強度と高いタックはEPDMのエチレン結晶性と関係しており、トレードオフの関係にある。これらの加工性バランスを満たす為には低分子量のアモルファス成分と高分子量の結晶性成分をもつポリマーが最適であることを示す。このようなポリマーは分子量、エチレン結晶性ともに、非常に広い2山型の分布をもっており、低分子量アモルファス成分は高分子量結晶性成分の反応性オイルとしての役割をしていると考えられる。

## 1. INTRODUCTION

Recently ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) is increasingly utilized in dynamic applications such as engine mounts and belts. In these applications the compounds have relatively low filler and oil content to minimize heat build-up when subjected to deformations at high frequencies. In a typical formulation, the compounds contain 50 to 70 parts of carbon black and 10 to 20 parts of oil per 100 parts of gum rubber by weight. On the other hand, loading levels of carbon black and oil in conventional static applications such as roofing sheets and weather strips are typically more than 100 parts per 100 parts of gum rubber by weight. The lower level of filler and oil in dynamic applications makes the compound more elastic. Consequently the handling of the compound on a roll mill becomes extremely difficult.

Roll-mill behavior of a rubber compound was classified into four regions by Tokita and White<sup>1)</sup>:

Region I (a rigid elastic compound), Region II (a viscoelastic compound, forming a tight rubber band around a roll mill), Region III (a viscoelastic compound with viscous nature, sagging or bagging on the mill) and Region IV (a viscous compound, forming a band because of increasing tack to the roll). The roll-mill behavior changes from Region I toward Region IV with increasing temperature or decreasing shear rate. In a roll-mill operation a compound is preferably processed in Region II for better dispersion of fillers<sup>2)</sup>.

Focusing on the better handling of a low filler-loaded compound on a roll mill, the compound must be processed in Region II or IV to form a rubber band. The roll-mill behavior of a compound is related closely with its viscoelastic characteristics, which depend on compound recipe, choice of gum rubber and process conditions such as temperature and shear rate (gap between the rolls). From a scientific point of view, Nakajima<sup>3),4)</sup> explained the four regions of processability based upon a new failure envelop of a gum rubber, a locus of the relation between modulus at break and elongation at

---

\*<sup>1</sup> 伝動技術研究所

\*<sup>2</sup> R&D センター

break. This paper, on the contrary, focuses on more conventional and practical approach applied in industry. The viscoelastic characteristics of the compound are evaluated most practically and easily by Mooney Viscometer. The roll-mill processability of compounds containing various grades of EPDM is related with viscoelastic properties expressed in Mooney Index and Mooney relaxation slope. A correlation of the viscoelastic properties with molecular structure of EPDM leads to design of a new EPDM polymer with excellent roll-mill processability for dynamic applications.

In addition to the roll-mill processability, the polymer must give sufficient green strength and tack for the better handlings of calendered sheets. The high green strength prevents tear of the calendered sheet. The high tack is required to insure easy handling of rubber sheet during the winding process. The green strength of EPDM compound predominantly depends on crystallinity of the polymer due to ethylene sequence. However, the higher crystallinity leads to lower tack of rubber sheet. In this paper, a practical approach is attempted to design a new EPDM polymer with good balance of those process behaviors.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparation of rubber compounds and Mooney tests

The recipe of the rubber compounds contains 100 parts of EPDM gum rubbers, 70 parts of carbon black (N330), 20 parts of paraffinic oil, 5 parts of Zinc oxide and 1 part of stearic acid. The Polymer Manufacturers, JSR and DSM provided the gum rubbers listed in Table 1. The data in Table 1 were provided by the manufacturers. All the polymers are manufactured with conventional vanadium-based Ziegler-Natta catalysts.

The compounds were prepared with an internal mixer having 1000 ml capacity. The fill factor was 0.65. First, the gum rubber, Zinc oxide and stearic acid were mixed until the cumulative electric power of 20 Wh. Then, carbon black and oil were added and mixed up to 200 Wh. After the compound was dumped, it was sheeted with a 10-inch two-roll mill. For each gum rubber in Table 1, two batches of the compound were prepared for further testing.

Mooney Index, ML(1+4) 100°C and slope of Mooney relaxation,  $\log(\text{Mooney Unit})/\log t$  of the compounds after the cessation of rotation were

measured.

### 2.2 Roll-mill processability test

Roll-mill processability of the compounds was evaluated with the 10-inch two-roll mill. The speed of the front roll was 13 rpm, and that of the back roll was 15 rpm. The surface temperature of the rolls was set to 80°C. First, the gap between the rolls was set to 1.0 mm and 1 kg of the compound was loaded onto the rolls. After the compound passed through the gap once, it was recharged to the rolls, forming a rubber band around the front roll. Three quarters of the compound was cut out and recharged twice, ensuring the homogeneity of the compound temperature. At the moment that the cut and the recharge were finished, the count of time started. If sagging of the compound on the front roll occurs within 60 seconds, the onset time was recorded. If no sagging occurs for 60 seconds, the gap between the roll was widened by 0.5 mm. The test of sagging was continued and the gap between the roll was widened by 0.5 mm every 60 seconds. The relation between cumulative time and the roll gap was shown in Figure 1. The cumulative time that sagging on the front roll starts is a measure of the roll-mill processability. It was named as bagging time. The longer bagging time enables an operator to use the wider roll gap without sagging.

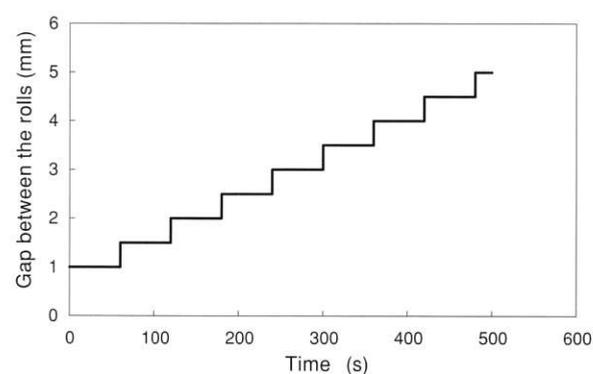


Fig. 1 Gap between the rolls as a function of time in roll-mill processability test

### 2.3 Tack test

Compound sheets of about 0.5mm thickness were prepared with the 10-inch roll mill at the roll temperature of 80°C. The sheets were covered with polyethylene film right after being taken out of the roll. The sheets were put under ambient temperature for 24hours, and tack between the rubber sheets was measured with PICMA tack tester manufactured by

Table 1 EPDM gum rubbers

Polymer	Polymer Mooney Index <sup>1)</sup>	Ethylene Content (wt%)	ENB Content (wt%)	DCPD Content (wt%)	Molecular weight (GPC)			
					Mn (10 <sup>4</sup> )	Mw (10 <sup>4</sup> )	Mz (10 <sup>4</sup> )	Mw/Mn
A-1	100	54	8	0	15.8	51.5	254	3.3
A-2	38	67	6	0	6.3	41.1	437	6.5
A-3	170	66	4.5	0	22.1	86.3	920	3.9
A-4	74	67	1.5	2.3	8.9	38.8	159	4.4
A-5	45	52	7.7	0	10.7	33.2	121	3.1
A-6	87	65	3	3	12.9	65.4	484	5.1
A-7	38	61	5.8	0	5.6	54.3	1033	9.7
A-8	48	48	9.4	0	9.7	51.4	540	5.3
A-9	42	49	4.5	0	9.8	38.9	312	4.0
A-10	24	68	4.5	0	8.6	19.8	34	2.3
A-11	51	64	9	0	11	33.2	159	3.0
A-12	113	63	9.3	0	16.4	77	1040	4.7
A-13	138	52	9.9	0	16.5	79.5	932	4.8
A-14	50	50	11	2.4	8.1	75.5	908	9.3
A-15	57	53	11.4	0	9	46.1	374	5.1
A-16	31	51	7.5	0	7.7	45.5	525	5.9
A-17	126	62	9	1.3	13.9	106.2	1221	7.6
A-18	168	59	5.1	0	18.6	94.4	734	5.1
B-1	47	58.5	0	4.7	34	162	440	4.7
B-2	33	48.2	4.2	2.2	36	140	375	3.9
B-3	46	55.1	4.2	2.1	43	163	445	3.8
B-4	33	67.4	4.9	2.1	42	119	262	2.8
B-5	46	66.7	4.9	2.2	45	145	339	3.2
B-6	60	57.5	5.4	2.2	35	210	653	6.1
B-7	25	61.4	3.1	2.5	21	149	614	7.1
B-8	24	52.1	5.9	0	42	120	307	2.9
B-9	80	53.9	5.5	0	70	238	717	3.4
B-10	70	57	5.6	2.3	23	232	791	10.3
B-11	70	56.4	6.2	2.2	34	237	796	6.9
B-12	40	56.5	5.6	2.4	27	206	965	7.5
B-13	91	56.7	5.5	2.4	37	299	1180	8.0
B-14	59	56.7	4	2.5	20	244	1033	12.5
B-15	61	56.6	8	2.5	34	215	791	6.3
B-16	60	48.4	5.6	2.4	39	226	752	5.7
B-17	63	67	5.2	2.2	52	186	474	3.6
B-18	61	65	5.2	0	58	167	335	2.9

Note: 1) Mooney Indices for A-1 to A-18 were ML(1+4) 100°C  
Mooney Indices for B-1 to B-18 were ML(1+4) 125°C

Toyo Seiki Seisaku-sho. Sheet specimen of 14mm width was held on a cylindrical ring with diameter of 50mm. The ring holding the compound sheet on its surface was moved down towards another compound sheet at the speed of 30cm/min. After the ring was pressed against the sheet at the load of 4.9N for 10 seconds, the holder was released upward at the speed of 100 cm/min. The force to separate the rubber sheets is the measured tack. The temperature of testing was ambient temperature of 25°C.

#### 2.4 Green strength

The compound sheets of 2 mm thickness were prepared in a compression mold. The temperature of the mold was kept under 110°C to avoid crosslinking. After pressed for 30 minutes, the mold was cooled to ambient temperature by circulating water in the press machine. Then, the sheet was taken out of the mold. The tensile specimen was cut with a dumbbell die type 1 described in Japanese Industrial Standards (JIS) K6251.

The green strength of the compound was measured with a tensile tester, Strograph AE made by Toyo Seiki Seisaku-sho at a tensile speed of 500 mm/min. The green strength was expressed in maximum nominal stress based on the original cross section of the specimen.

## 4. RESULTS

The results of Mooney Index, Mooney relaxation slope, bagging time, tack and green strength of each compound were shown in Table 2. In the table, the bagging time of 0 second means the compound could not form a band on the front roll from the beginning. In this case, the surface of the compound was very rough, and many holes were observed on the sheet. On the other hand, the bagging time of 500 seconds means that no bagging occurred even after the rubber bank between the rolls vanishes at the wide gap. The compounds behave like viscous fluids and stick to the front roll. No attempt was made to convert the bagging time to the corresponding shear rate since temperature of the compound becomes higher at the same time. Therefore, the bagging time is a function of both shear rate and temperature. The longer the bagging time, the lower the shear rate and the higher the temperature at the onset of sagging.

Figure 2 shows the relation between bagging time and compound Mooney Index. The compounds with lower Mooney Index have longer bagging time.

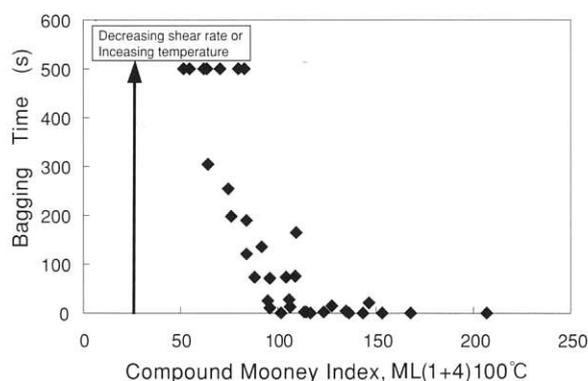


Fig. 2 Bagging time plotted against compound Mooney index.

The Mooney Index of the compound is strongly correlated to that of gum rubber as shown in Figure 3. Therefore, roughly stated, a use of a polymer with lower Mooney Index is effective to avoid sagging during the roll-mill operations.

In Figure 4, the compound tack was plotted against ethylene content of the polymer for different range of compound Mooney Index. It is clear that sufficient tack requires lower ethylene contents (lower crystallinity) and lower Mooney Indices.

In Figure 5, green strength of the compound was plotted against ethylene content. Green strength of the compound increases with increasing ethylene content and Mooney Index.

## 5. DISCUSSION

### 5.1 Roll-mill processability

In Figure 2, a close look in the range of Mooney Index lower than 100 reveals that compounds with similar Mooney Index have quite different bagging times. The difference was explained in terms of elastic contributions of the compounds. In Figure 6 the bagging time was plotted against Mooney relaxation slope for compounds with similar Mooney Index. The more elastic compounds with smaller relaxation slopes have longer bagging times. This demonstrates that the elasticity keeps tension on the rubber band around the roll, resulting in a tight rubber band. According to Tokita-White roll-mill processability, the onset of sagging of a compound corresponds to transition from Region II to III. The compounds with Mooney Indices more than 150 could not form a rubber band. They are probably in Region I. A question arises whether the compounds that do not sag even after rubber bank vanishes are in Region II or Region IV, as depicted in Figure 7. In

Table 2 Results of compound properties

Polymer	Mooney Index ML(1+4) 100°C (Units)	Mooney relaxation slope (log Units/log t)	Roll processability Bagging Time (s)	Green Strength (MPa)	Tack (N)
A-1	146.7	0.2398	21	5.94	0.69
A-2	54.6	0.2835	500(No sagging)	2.01	0.92
A-3	153.3	0.2971	0	3.27	0.10
A-4	94.5	0.2835	24	1.49	0.10
A-5	91.5	0.2691	135	1.03	3.86
A-6	95.7	0.2619	10	3.27	1.15
A-7	63.3	0.2618	500(No sagging)	2.28	2.27
A-8	79.3	0.2518	500(No sagging)	0.66	7.88
A-9	70.1	0.2855	500(No sagging)	0.66	5.17
A-10	63.5	0.3036	500(No sagging)	1.58	3.08
A-11	109.3	0.2081	164	1.67	1.86
A-12	168	0.1796	0	3.85	0.98
A-13	207	0.1634	0	1.46	0.49
A-14	62.1	0.2864	500(No sagging)	0.52	7.35
A-15	82.7	0.2413	500(No sagging)	0.73	4.85
A-16	51.3	0.3267	500(No sagging)	0.59	7.69
A-17	114.4	0.2604	3	3.11	2.82
A-18	143.3	0.2983	0	1.04	2.94
B-1	83.8	0.3154	120	0.85	4.56
B-2	75.7	0.3679	198	0.78	5.27
B-3	95.6	0.3149	71	0.89	3.69
B-4	87.9	0.3305	72	2.57	1.83
B-5	105.9	0.3204	13	3.48	1.42
B-6	103.8	0.2761	72	2.31	2.12
B-7	63.7	0.3175	305	1.17	4.14
B-8	74.3	0.3303	255	0.75	7.11
B-9	136.4	0.3092	1	0.96	2.92
B-10	116.2	0.268	0	1.97	2.38
B-11	123.1	0.2388	2	1.80	2.16
B-12	83.9	0.2779	190	1.24	4.43
B-13	134.6	0.2389	5	2.97	1.86
B-14	105.5	0.263	28	2.09	3.07
B-15	127.5	0.2118	15	2.41	2.58
B-16	108.6	0.2499	74	1.24	3.65
B-17	113.3	0.3526	3	7.02	0.32
B-18	101.4	0.4633	0	2.22	1.76

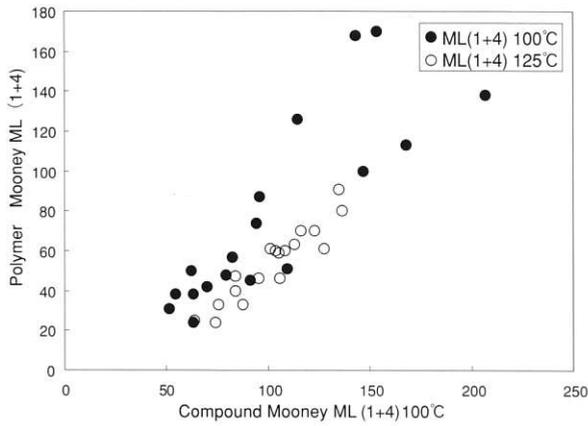


Fig. 3 Polymer Mooney Index as a function of compound Mooney Index

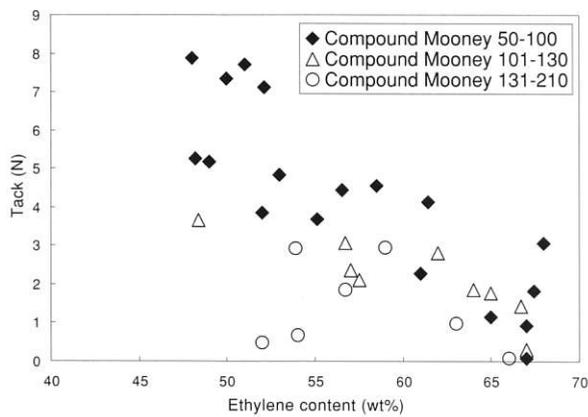


Fig. 4 Tack vs. ethylene content at different range of compound Mooney

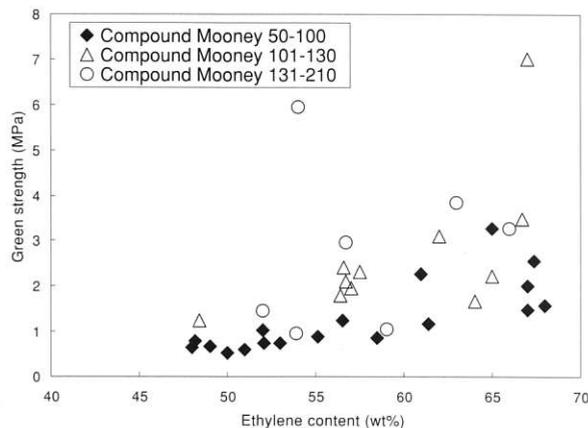


Fig. 5 Green strength vs. ethylene content at different range of compound Mooney

order to discuss the question, the roll-mill processability behaviors were mapped in terms of Mooney Index and Mooney relaxation slope in Figure 8. In this figure the values of bagging time give a clue on boundary between Region II and III at a given operating condition. The distribution of the experimental values of bagging times can be explained by widening the Region II at lower Mooney Indices. However, based on viscoelastic properties of compounds, Mooney Index decreases and Mooney relaxation slope increases with increasing temperatures. Therefore, the boundary between Region II and III must be like a dotted line shown in Figure 8 in viscoelastic point of view. The region at low Mooney Indices is explained by the influence of increasing tack to the roll surface. The region can be regarded as Region II with tackiness or Region IV with elasticity. The existence of this region explains the experimental results of bagging time distribution. The solid arrows in the figure are the directions to which the compounds follow at higher temperatures or lower shear rates. The dotted arrows are the directions of the boundary movement at higher temperatures or lower shear rates. Suppose that compound A with a very high Mooney Index and a small relaxation slope be in Region I at a given operating condition, Figure 8. The compound shifts to Region II, III and IV at higher temperatures or lower shear rates. In the same way, compound B with intermediate Mooney Index may start from Region II and shift to Region III and IV. On the other hand, compound C with low Mooney Index and sufficient elasticity jumps from Region II to Region IV without sagging because of its tackiness. Therefore, compound C does not go into Region III at a given temperature when the gap between the rolls is wide. However, such a compound probably exhibits sagging, the behavior in Region III at lower temperatures because of decreasing tack to the roll. This consideration implies that time-temperature correspondence is not applicable to the roll-mill behaviors. Tack to the roll may be influenced by chemical interaction in addition to physical or viscoelastic contributions. In order to fully understand the roll-mill behaviors of a rubber compound, the chemical interaction at the interface of rubber and roll surface must be taken into account.

According to the above discussion, a compound with a low Mooney Index and smaller Mooney relaxation slope has a wider range of operational condition without sagging. In order to use this result

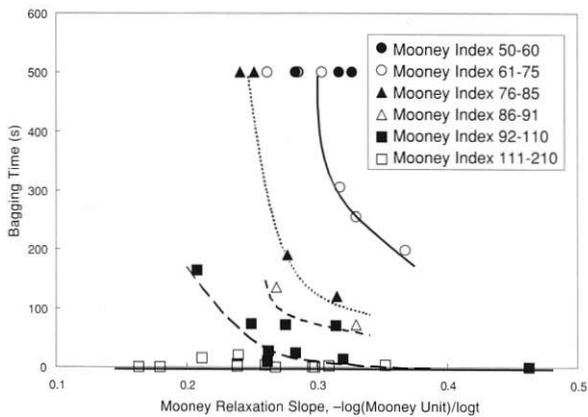


Fig. 6 Bagging time vs. Mooney relaxation slope at different range of compound Mooney

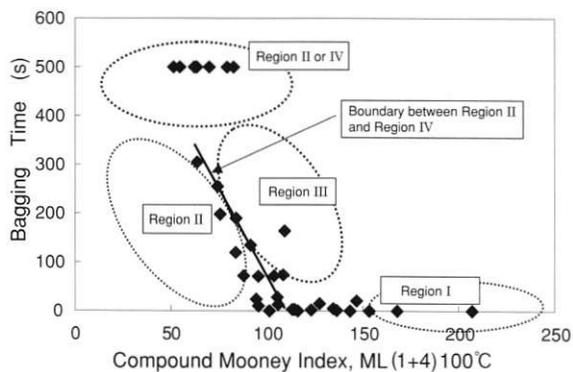


Fig. 7 Roll-mill processability map in terms of bagging time and Mooney Index

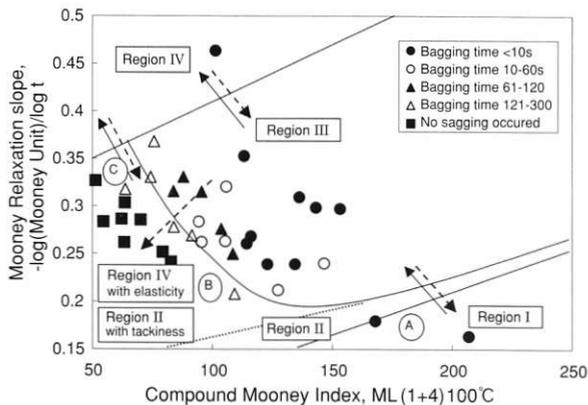


Fig. 8 Roll-mill processability map in terms of Mooney Index and Mooney relaxation

to develop a new polymer, the compound properties tested by Mooney Viscometer must relate to molecular structure of the polymer. It is known that lower compound Mooney Index can be accomplished by the use of a polymer with lower averaged molecular weight. The smaller Mooney relaxation

slope can be related to molecular weight distribution and the presence of long-chain branching. In Figure 9 Mooney relaxation slope was plotted against polydispersity index,  $M_w/M_n$ , at different averaged molecular weight ranges. It is clear that broader molecular weight distribution leads to smaller Mooney relaxation slope. Therefore, a polymer with lower averaged molecular weight and broader molecular weight distribution gives better roll-mill processability, which is consistent with our common practice.

As pointed out by Beelen et al.<sup>5)</sup> the Mooney relaxation slope is also dependent on degree of long chain branching. It is also known that the presence of long chain branching also results in longer relaxation times; the long chain branching affects the viscoelastic properties at low shear rates.<sup>6)</sup> Booiij<sup>7)</sup> introduced the difference in phase angles at  $10^{-1}$  rad/s and  $10^2$  rad/s,  $\Delta\delta$ , as a measure of degree of long chain branching. The value of  $\Delta\delta$  decreases with

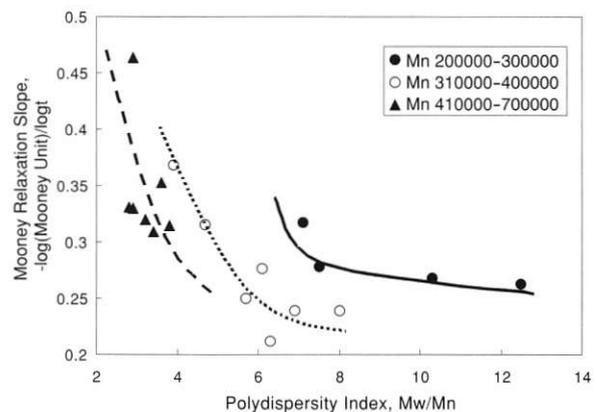


Fig. 9 Mooney relaxation slope as a function of molecular weight distribution

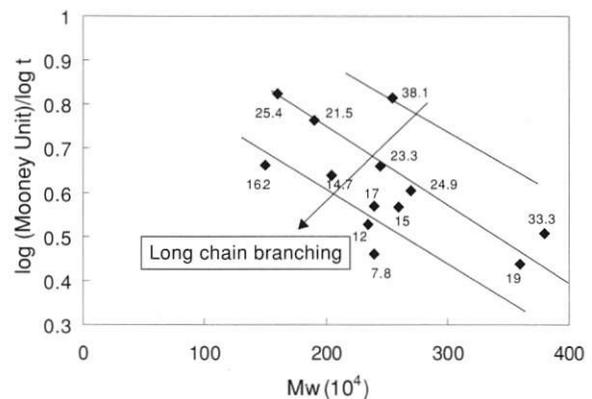


Fig. 10 Mooney relaxation slope vs weight-averaged molecular weight of some commercial EPDM gum rubbers

increasing degree of long chain branching. Based upon  $\Delta\delta$  data provided by DSM, Mooney relaxation slopes of some gum rubbers are plotted against weight averaged molecular weight,  $M_w$  in Figure 10. The numbers in the figure are the values of  $\Delta\delta$ . It is clear that Mooney relaxation slope decreases as degree of long chain branching increases. Therefore, the presence of long chain branching may also improve the roll-mill processability at a given condition.

## 5.2 Design of EPDM polymer with good balance of processability

From the above discussion, a polymer with lower averaged molecular weight and broader molecular weight distribution gives better roll-mill processability. Sufficient tack of the compound is accomplished by the use of a polymer with low molecular weight and low crystallinity. On the other hand, sufficient green strength requires polymer with high molecular weight and high ethylene crystallinity. Therefore, a good balance of all the compound properties can be obtained by blends of low molecular weight amorphous grades and high molecular weight crystalline grades. In Figure 11 the relation of green strength and tack of such blends is shown in comparison with a traditional chloroprene rubber compound having an excellent balance of the compound properties. The numbers in the figure are the values of bagging times. The blends of low-molecular-weight amorphous grades (A-16, B-8) and high-molecular-weight crystalline grades (A-17, B-17) do not have good balance of green strength, tack and bagging time. Only a candidate is a blend of amorphous liquid EPDM (Trilene 67, Uniroyal Chemical) and a high molecular weight crystalline polymer B-17 at a blend ratio of 30/70. The blend rubber must have bimodal distributions in both molecular weight and crystallinity. Based on this model blend polymer, a new polymer with bimodal distribution of molecular weight and crystallinity has been developed as shown in Figure 12. The highly crystalline component has molecular weights comparable to that of oil extending grade. Therefore, the low molecular weight amorphous component can be regarded as reactive extending oil. The use of the new polymer results in a compound with excellent balance of properties: 6 N of tack and 3 MPa of green strength, and no sagging occurred in roll-mill operation at the widest roll gap (5mm) at roll temperature of 80°C.

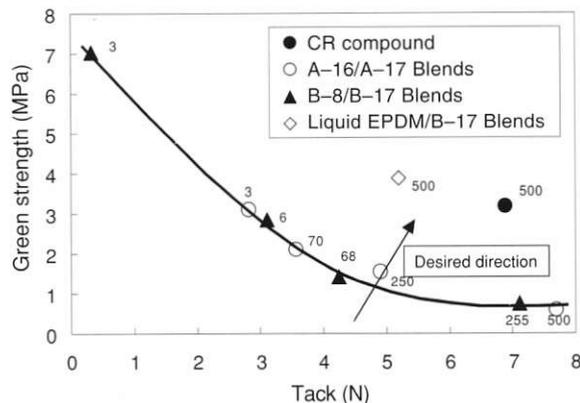


Fig. 11 Balance of green strength and tack by blending of low-molecular-weight amorphous grade and high-molecular-weight crystalline grade (Liquid EPDM is Trilene 67)

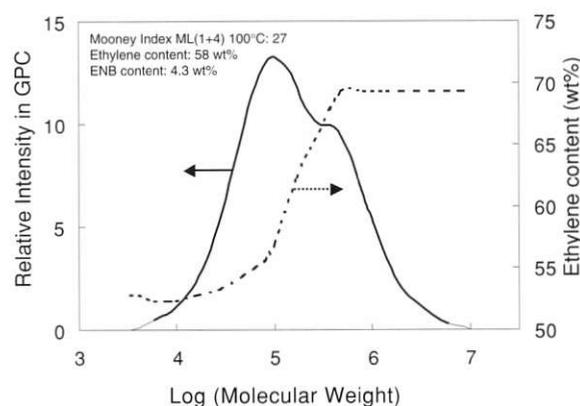


Fig. 12 Molecular weight and ethylene content distribution of a new EPDM polymer

## 6. CONCLUSIONS

Roll-mill behaviors of rubber compounds with various grades of EPDM were mapped in terms of Mooney Index and Mooney relaxation slope of the compound. A compound with lower Mooney Index and smaller relaxation slope has a better roll-mill processability; such compounds do not exhibit sagging on a roll-mill when the gap between the rolls was widened at a given temperature. The compounds were described as elastic compounds with tackiness or viscous compounds with elasticity. This behavior can be categorized into Region II with tackiness or Region IV with elasticity in terms of Tokita-White roll-mill processability.

Lower Mooney Index and smaller relaxation slope of a compound was attributed to a lower

averaged molecular weight and a broader molecular weight distribution. The presence of long-chain branching also results in smaller Mooney relaxation slope.

Low filler-loaded EPDM compounds in a dynamic application require a good balance of roll-mill processability, high green tack and high green strength. To meet the requirements, a new polymer was developed containing high-molecular-weight crystalline component and low-molecular-weight amorphous component. The molecular weight of crystalline component is comparable to those of oil extending grades, and the amorphous component was regarded as reactive extending oil.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the polymer suppliers, JSR and DSM for their great contribution to the work.

#### REFERENCES

- 1) Tokita, N. and White J.L., Journal of Applied Polymer Science, 10, 7, 1011 (1966).
- 2) Nakajima, N., "The Science and Practice of Rubber Mixing", Rapra (2000).
- 3) Nakajima, N., Polymer Engineering Science, 19, 3, 215 (1979).
- 4) Nakajima, N., International Polymer Processing, 11, 1, 1 (1996).
- 5) Beelen, H.J.H., Maag, L.R. and Noordermeer, J.W.M., Rubber World, 7, 18 (1998).
- 6) Harrell, E.R., and Nakajima, N., Journal of Applied Polymer Science, 29, 3, 995 (1984).
- 7) Booij, H.C., Kautschuk+Gummi Kunststoffe, 44, 128 (1991).

[付記]

口頭発表： Polymer Processing Society Annual Meeting and 20th Anniversary (2004 USA)



奥野 茂樹  
Shigeki OKUNO  
1989年 入社  
伝動技術研究所



塩山 務  
Tsutomu SHIMOYAMA  
1976年 入社  
R&D センター

# ダブルコグ変速ベルトの開発

## Development of Double-cogged V-Belt for Variable Speed Transmission

井上 豊茂\*<sup>1</sup>

Toyoshige INOUE

高橋 光彦\*<sup>1</sup>

Mitsuhiro TAKAHASHI

野中 敬三\*<sup>1</sup>

Keizou NONAKA

Chemical Industries supplies V-belts for variable speed transmissions of various vehicles ranging from small motorcycles to compact cars. Single-cogged V-belts are used in small motorcycles with 50cc engine, whereas dry hybrid V-belts are used for compact cars with 800cc engine.

In Fall 2002, the double-cogged V-belt having power transmission ability higher than that of the single-cogged belt was developed. Such type of V-belt is used in transmissions of all terrain vehicle (ATV) and motorcycle with 250cc engine. The development of the belt with appropriate power transmittable torque and durability requires the design of rubber material with high transverse modulus and the optimization of the cogged structure for excellent flexibility of the belt. ATVs and motorcycles with larger engine volumes and easy-to-drive features are the current market demand.

This paper reports the optimization of the cogged structure using design of experimental technique (Taguchi method), achieving designated power transmission ability and durability of the belt.

### 1. 緒 言

当社の変速ベルトは、小型スクータ用シングルコグベルトから小型自動車用乾式複合CVTベルト(AVANCE)まで全車両領域をカバーする製品体系構築を目指している。

2002年秋、シングルコグベルトとAVANCEベルトの中間負荷領域に位置するダブルコグベルトを開発し、ATV(All Terrain Vehicle=全地形型車両)への搭載を皮切りに、2004年春より、250ccの2輪スクータに採用され、変速ベルトの製品体系化がほぼ完了した。このダブルコグベルトは図1に示すように、従来のシングルコグの上側にもコグ形状を設ける構造をしたベルトである。このような構造とゴム弾性率を最適化することで、伝達トルクの増大と耐久信頼性の向上を可能にしている。今後、2輪やATVでは、エンジンの大排気量化やイーゼードライブ化がますます盛んになると言われて

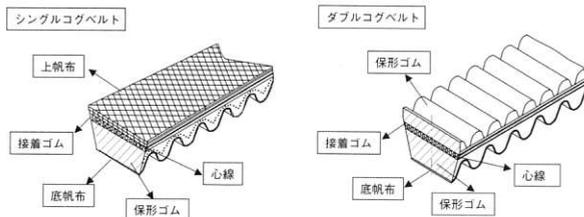


図1 シングルコグベルトとダブルコグベルト構造

おり、高負荷ゴム変速ベルトへのニーズが高まっている。今後、これらの分野でこのダブルコグベルトが活躍できるものと期待される。

本報では、変速ベルトの開発において、ベルトに求められる機能とそれを実現する設計手段として品質工学を用いて最適化し、製品体系を構築した概要についてまとめたので報告する。

### 2. ベルトに求められる機能と問題点

ゴムVベルトが高負荷で使用された場合、図2に示すようにプーリから高い側圧を受けるため、座屈変形

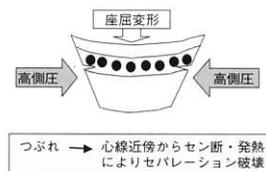


図2 高負荷時破損形態

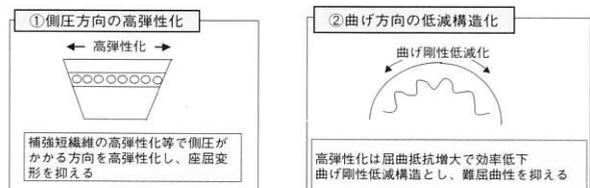


図3 高負荷変速ベルト開発の考え方

\*<sup>1</sup> 伝動技術研究所

を生じて、心線下部でゴムのセパレーションによりベルトが破壊する。そこで、高負荷Vベルトの設計は図3に示すように座屈変形防止（側圧性）と屈曲性を両立させることが基本となる。曲がりやすく、かつ側圧性を向上させるための設計手段を図4にまとめた。側圧性は、ベルト厚みを増加することやゴムの短繊維補強等の手段によりゴムの弾性率を増大することで図れるが、曲げ剛性の増大、ベルトの発熱性上昇、屈曲性の低下（ゴムクラック）を生ずる。ダブルコグ化は高弾性率のゴムを適用して側圧性をアップしても、屈曲性を低下させないための手段である。

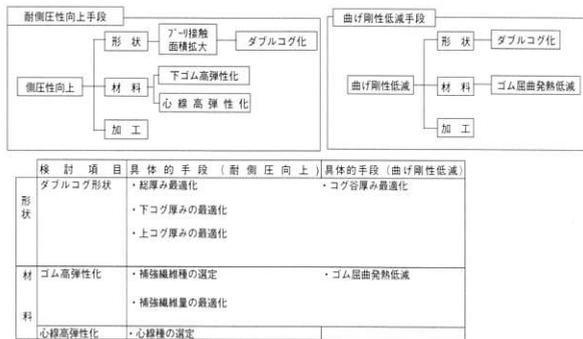


図4 高負荷ゴム変速ベルトの設計因子

### 3. 品質工学を用いた最適設計

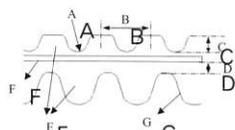
#### 3.1 実験計画

当社では、数年前よりダブルコグ変速ベルトの開発を進めており、試行錯誤的にコグ形状が求められていた。この形状を基本に、品質工学での最適設計に必要な設計因子の絞り込みを実施した。さらに、実験計画法のL18直交表を用い、各設計因子の変量と割り付けにより、18種類のベルト試作を行った。

これらの実験計画の概要を図5に示す。これらのベルトの評価項目と方法については次の通りである。

(1) 伝動能力及び効率は図6に示す装置を用い、軸荷重

制御因子	水準		
	1	2	3
A 上コグR(mm)	a1	a2	a3
B 上コグピッチ(mm)	b1	b2	b3
C 上コグ高さ(mm)	c1	c2	c3
D 下コグT・厚(mm)	d1	d2	d3
E ゴム弾性率	e1	e2	e3
F 心線	f1	f2	f3
G 下帆布	g1	g2	-



スタブNo1	A	B	C	D	E	F	G
1	a1	b1	c1	d1	e1	f1	g1
2	a1	b1	c2	d2	e2	f2	g2
3	a1	b1	c3	d3	e3	f3	g1
4	a1	b2	c1	d1	e2	f2	g1
5	a1	b2	c2	d2	e3	f3	g1
6	a1	b2	c3	d3	e1	f1	g2
7	a1	b3	c1	d2	e1	f3	g1
8	a1	b3	c2	d3	e2	f1	g1
9	a1	b3	c3	d1	e3	f2	g2
10	a1	b1	c1	d3	e3	f2	g1
11	a1	b1	c2	d1	e1	f3	g2
12	a1	b1	c3	d2	e2	f1	g1
13	a1	b2	c1	d2	e3	f1	g2
14	a1	b2	c2	d3	e1	f2	g1
15	a1	b2	c3	d1	e2	f3	g1
16	a1	b3	c1	d3	e2	f3	g2
17	a1	b3	c2	d1	e3	f1	g1
18	a1	b3	c3	d2	e1	f2	g1

図5 実験計画の概要

を変量し伝動能力の測定をおこなった。伝動能力の指標であるST係数を用いた。このST係数は、単位巻付き長さあたりの有効張力のことであり、次式より求めることができる。

$$ST = (T_q / r) / r\theta = T_q / r^2\theta$$

ここで、 $T_q$  : 伝達トルク (N・m)

$r$  : プーリ半径(m)

$\theta$  : 巻付き角(rad)

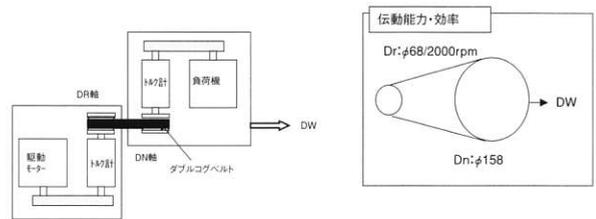


図6 伝動能力・効率測定装置と条件

(2) 高速発熱試験では図7の装置を用い、2条件の荷重を与えて回転数を変量（ベルト周速）させたときのベルト温度を測定し、 $\Delta t$  ( $\Delta t$  = ベルト温度 - 測定時の環境温度) を求めた。

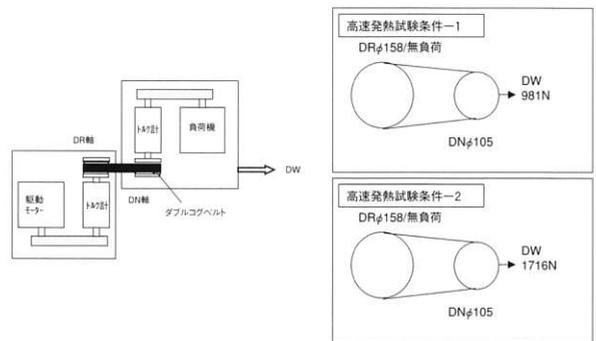


図7 高速発熱試験装置と測定条件

(3) ベルト曲げ剛性試験は図8に示す装置パンタグラフ式の曲げ剛性試験機を用い、ベルトを一定の距離まで曲げたときの荷重より次式で曲げ剛性 (EI) を求めた。

$$EI = 1.74 \times Wh^2 \times 0.1$$

ここで  $W$  : 荷重 (N)

$h$  : 曲率 (mm)

(4) 側圧剛性試験は油圧サーボバルサ（島津製作所製）を用い、図9に示す条件にてベルト側面を圧縮させた状態で振幅した時に得られる弾性率を求めた。

以上の4項目について実施した。

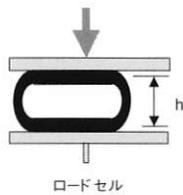


図8 ベルト曲げ剛性試験装置

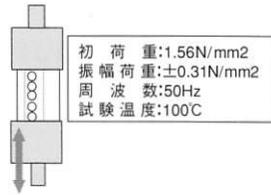


図9 圧縮剛性試験条件

### 3.2 実験結果

各評価結果をデータ解析し、各因子の各水準でのSN比と感度を求め、各設計因子が伝動能力に及ぼす影響について確認した。図10に伝動能力におけるSN比と感度の解析結果を示した。

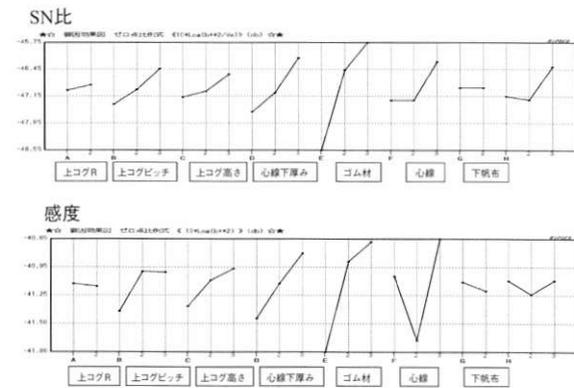


図10 解析結果一例（伝動能力）

この図より、伝動能力に最も影響している因子は、ゴム弾性率であり、ゴム弾性率が高いほど伝動能力が大きくなることがわかった。また、心線弾性率や心線下Tt厚みも影響していることが明らかとなった。その他の評価結果も同様に解析し、各設計因子と影響度の関係を一覧表にまとめたのが表1である。

この表より、各設計因子の中で最もバランスの取れた因子を選定し、最適因子の組み合わせを求めた。その結果を従来形状と対比して図11に示した。この図に示された最適形状のベルトの伝動能力と高速発熱試験結果を図12～図13にそれぞれ示した。これら結果より

表1 各設計因子と影響度の関係

設計因子	水準	伝動能力				高速発熱			
		感度	SN比	SN比	C値	感度	SN比	SN比	C値
上コグR	—	○	○	○	○	○	○	○	○
上コグピッチ	h1	○	○	○	○	○	○	○	○
	h2	○	○	○	○	○	○	○	○
	h3	○	○	○	○	○	○	○	○
上コグ高さ	C1	○	○	○	○	○	○	○	○
	C2	○	○	○	○	○	○	○	○
	C3	○	○	○	○	○	○	○	○
心線下Tt厚み	d1	○	○	○	○	○	○	○	○
	d2	○	○	○	○	○	○	○	○
	d3	○	○	○	○	○	○	○	○
ゴム材料	e1	○	○	○	○	○	○	○	○
	e2	○	○	○	○	○	○	○	○
	e3	○	○	○	○	○	○	○	○
心線材料	f1	○	○	○	○	○	○	○	○
	f2	○	○	○	○	○	○	○	○
	f3	○	○	○	○	○	○	○	○
帆布材	g1	○	○	○	○	○	○	○	○
	g2	○	○	○	○	○	○	○	○

○最も高い水準 ○やや高い水準

最適設計のダブルコグ変速ベルトは、従来ベルトに比べて大幅に性能が向上したことが明らかとなった。

## 4. ダブルコグ変速ベルト体系の構築

ダブルコグ変速ベルトは、先に述べたようにATVや2輪スクーターに適用されるが、対応を要求されるエンジン排気量も250cc～600cc以上の広範囲な排気量エン

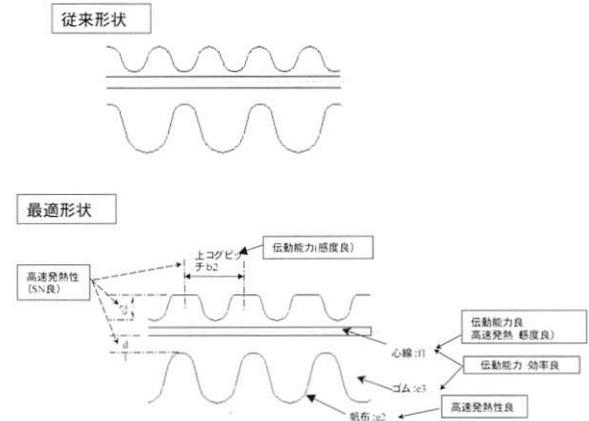


図11 最適形状と材料

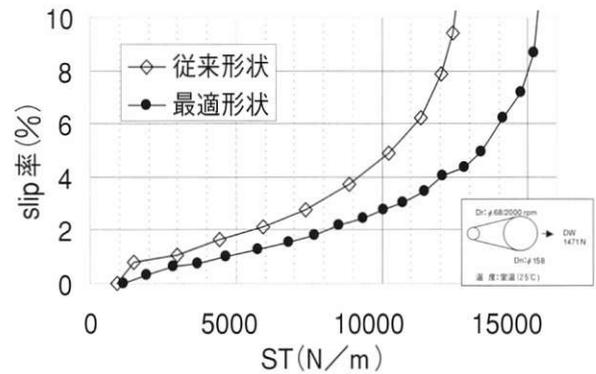


図12 従来形状と最適形状・材料での伝動能力比較

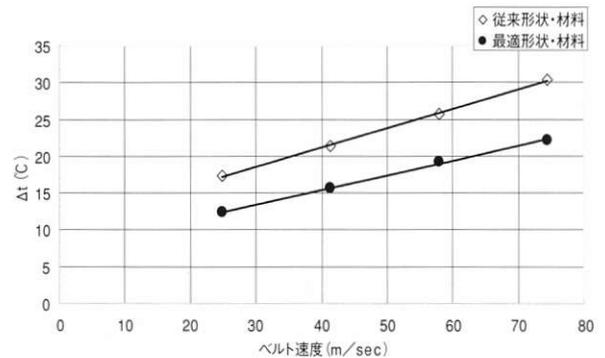


図13 従来形状と最適形状・材料での高速発熱比較

ジンに対応する必要があり、設計される変速機のベルトレイアウトさまざまである。変速ベルトは、複数のベルト厚みや幅の変更で、これら要求に対応するのが一般的である。

前節の最適設計は、ベルト厚み12.5mmを基本としたが、広範囲な排気量エンジンに対応する複数の厚みを用意する必要があることから、今回ダブルコグ変速ベルトでは、14.5mmの厚みのベルトも必要と判断し、2種類の厚みで体系の構築をすることにした。厚み14.5mmの設計も理想的には実験計画で最適化を評価することが必要であるが、開発の効率化のため、前節で求めた形状の相似形状を適用することにした。それぞれの形状を図14に示した。

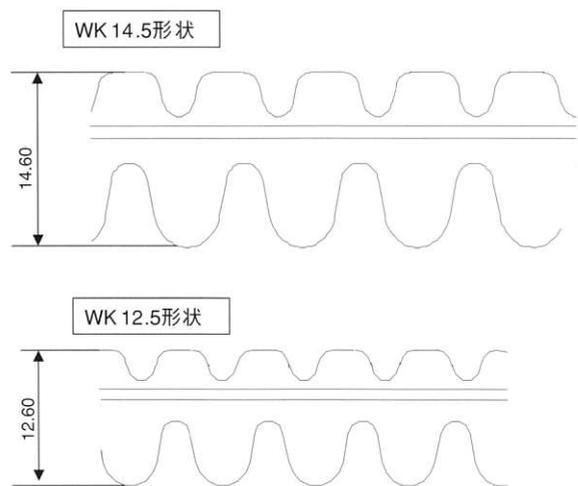


図14 ベルト形状

#### 4.1 体系化のための伝動能力評価

ベルトの性能は厚みだけではなく、ベルト幅によっても大きく影響されることから、ベルト厚みと幅の伝動能力への影響を明確にするため、伝動能力試験を実施した。実験結果の一例を図15に示す。この図は、縦軸にスリップ率、横軸に入力トルクの指標であるST係数を取り、軸荷重(DW)毎のベルトの負荷特性を示している。各負荷特性曲線は、STが小さい(負荷が小さい)領域では負荷の増大とともに直線的にスリップが増大する(エラスティックスリップ)領域と2次曲線的にスリップが増大する(スライディングスリップ)領域をもつ。負荷特性の直線性が失われる変曲点は、瞬間的(数十秒)に伝動可能な最大STでST変曲点と定義した。また、安定して伝動できる限界は4%スリップ付近にあることから、安定伝動可能なSTとしてST<sub>4%</sub>を定義した。それぞれのST指標と軸荷重の関係を図16に示す。この図から、ST<sub>4%</sub>及びST変曲点の最大値を取ると、それぞれベルト固有の値ST<sub>4%max</sub>及びST変曲点maxとなり、それらとベルトピッチ幅との関係をそれぞれ図17及び図18に示した。

これらの図より、ベルトに入力される負荷(ST)が

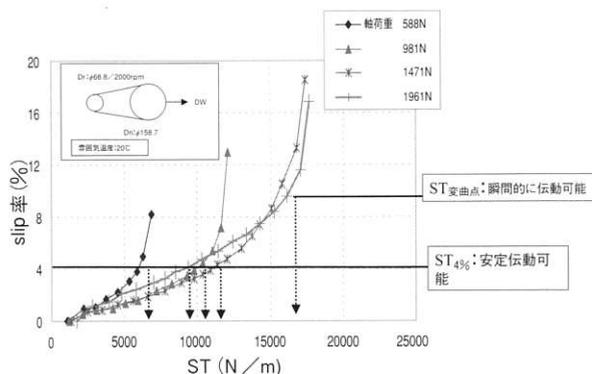


図15 伝動能力試験結果の一例

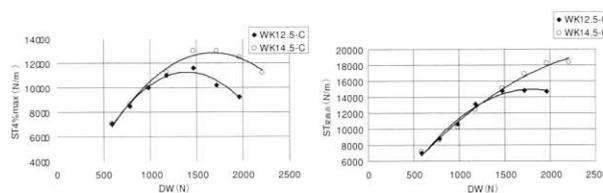


図16 ST指数と軸荷重の関係

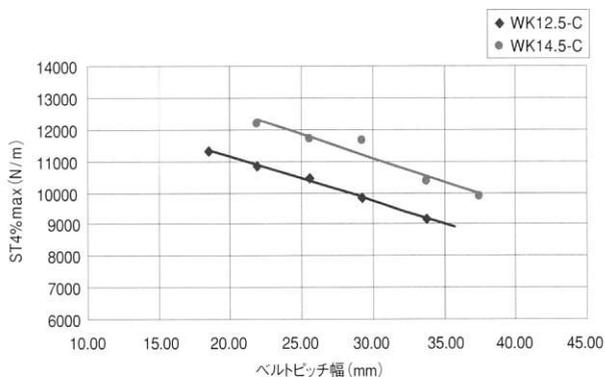


図17 ST<sub>4%max</sub>とベルトピッチ幅の関係

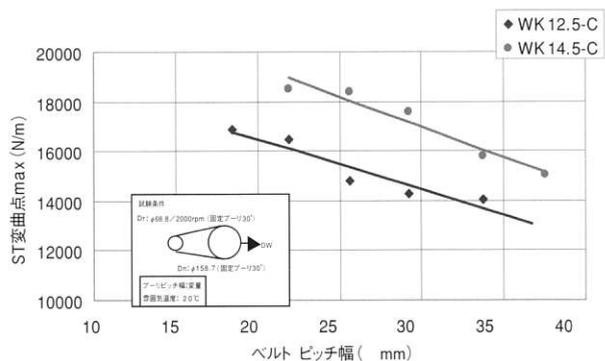


図18 ST変曲点maxとベルトピッチ幅の関係

わかれば、選定すべきベルトとそのピッチ幅を決めることができる。

#### 4.2 低速走行時の耐久性

各ベルトの低速走行における耐久性の負荷依存性 (ST依存性) を実験で求めた。その結果を図19に示す。この図から求めた耐久寿命が40時間となるST (ST<sub>use</sub>) の値を求めた結果、前述ST<sub>4%</sub>との間に次の関係があることが明らかとなった。

$$ST_{use} = ST_{4\%max} \times 0.75 \quad \dots (1)$$

(1) 式より図17のST値を補正することで、各ベルトのST<sub>use</sub>とベルトピッチ幅の関係を求めることができる。その関係を図20にそれぞれ示した。この図より、ベルトに入力される負荷 (ST) がわかれば、低速走行における耐久寿命を予想することが可能になった。

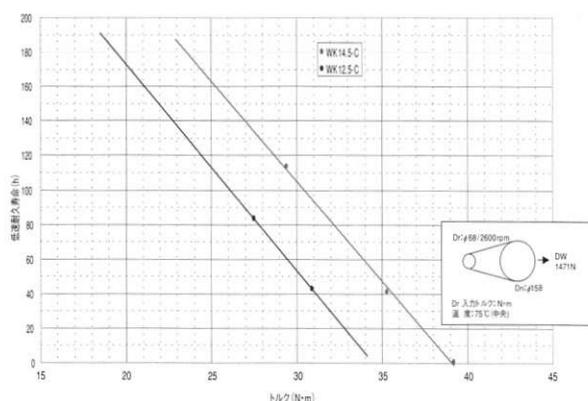


図19 LOWレシオにおける負荷依存性

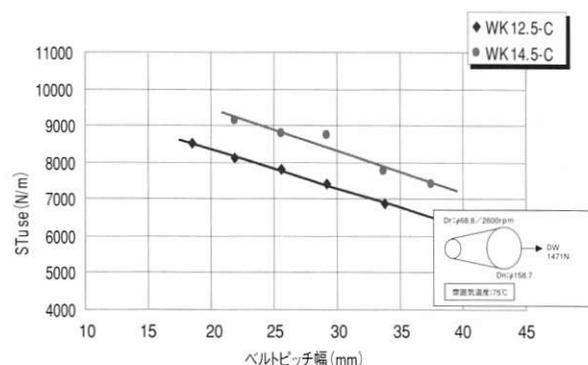


図20 ベルトピッチ幅とST<sub>use</sub>

#### 4.3 その他ベルト特性のデータ検証

##### (1) ベルトの発熱性について

各ベルトにおける高速走行条件 (無負荷) でのベルト発熱性を評価した。軸荷重が981Nと1765Nの2水準で得られた結果を、それぞれ図21及び図22に示した。この図より、ベルト速度の増加とともにベルト温度が

一定の傾きで増加することから、約75m/sまで安定して伝動できるものと推察できる。さらに、ベルトの発熱性は、WK14.5Cの方が小さい結果となった。発熱差は軸荷重が大きいほうが大きくなっていることから、厚みが厚く側圧変形の小さいWK14.5Cがベルトの発熱性に有利であるものと思われる。

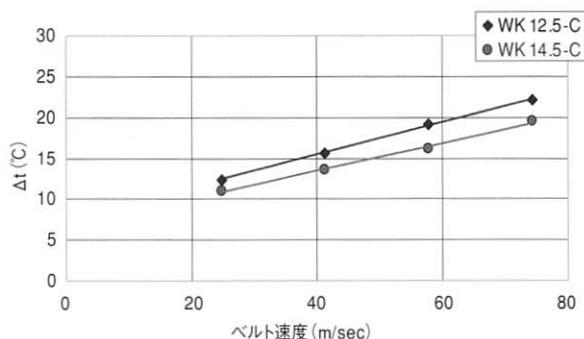


図21 981N時のベルト発熱試験結果

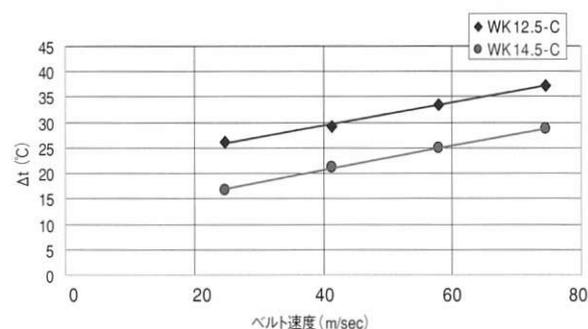


図22 1765N時のベルト発熱試験結果

##### (2) 高速耐久性の温度依存性について

各ベルトの高速耐久性を評価した。評価条件及びその結果を図23に示した。どのベルトもベルト温度が高いほど直線的に寿命低下が見られる。一方、同じ温度で比較したベルト寿命は、厚みの小さいWK12.5Cの方が寿命が長いことがわかる。これは、厚みが小さく曲げ歪の小さい方が、耐久性に有利であることを示唆しているものと思われる。

##### (3) 限界プーリ径について

使用されるプーリ径をどこまで小さくできるかを調べるために、速比1:1のレイアウトでベルトの耐久試験を実施した。その結果を図24に示した。WK12.5CとWK14.5Cともにφ60以下のプーリ径でベルトのクラック寿命が促進される結果を得た。このことから、両ベルトともφ60が限界プーリ径であると判断した。

## 5. ま と め

本開発により、ダブルコグベルトの体系化が構築された。これにより、2輪やATVのさまざまな要求に対応できるものと思われる。

- (1) 変速ベルトに求められる側圧性と曲げ性を両立するベルト構造・形状を品質工学の手法を用いることで設計因子の最適組み合わせを求め、従来形状に比べ大幅に性能を向上させるダブルコグ変速ベルトを開発した。
- (2) 基本仕様をもとに、ベルト厚みの異なる3仕様を設計し、それぞれの伝動能力(ST)と厚みの関係を求めた。これにより、要求される負荷に対応できるベルト仕様を容易に決定することが可能になった。また、伝動能力限界を示す指標としての $ST_{4\%max}$ や $ST_{変曲点,max}$ 、Low条件の耐久性を示す指標としての $ST_{use}$ を定義し、変速システム設計の基準を提供することが可能となった。

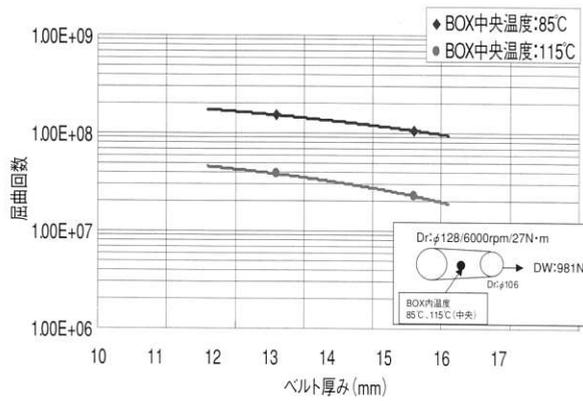


図 23 高速耐久試験における温度依存性結果

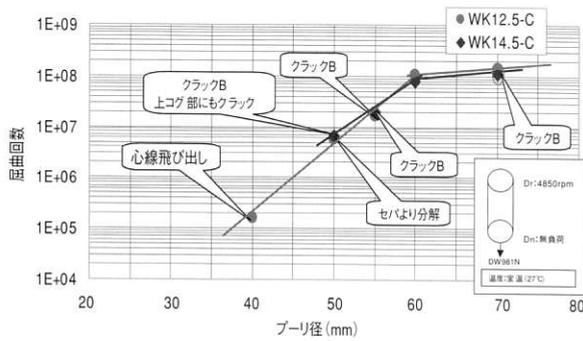


図 24 使用限界プーリ径評価での結果



井上 豊茂  
Toyoshige INOUE  
1977年入社  
伝動技術研究所



高橋 光彦  
Mitsuhiro TAKAHASHI  
1985年入社  
伝動技術研究所



野中 敬三  
Keizou NONAKA  
1973年入社  
伝動技術研究所

# Effect of Mated Surface and Orientation of Filled Fibers on Friction of Short Fiber Reinforced Rubber

短繊維強化ゴムの摩擦に及ぼす相手面と繊維配向の影響

Noriaki WADA\*<sup>1</sup>

和田 法明

Yoshitaka UCHIYAMA\*<sup>2</sup>

内山 吉隆

Tomoaki IWAI\*<sup>2</sup>

岩井 智昭

Naoto KONDO\*<sup>2</sup>

近藤 直人

Seiji SHIMIZU\*<sup>2</sup>

清水 誠司

短繊維強化ゴム(SFRR)は短繊維補強ゴム、短繊維-ゴム複合体ともよばれ伝動ベルト、ホース、スタッドレスタイヤなどに広く使われているが、その物性はゴム中の短繊維の分散性や配向性に強く依存することが知られている。本報では一軸配向させたSFRRについて、その繊維配向方向、充てん量と摩擦との関係を摩擦速度、接触圧力を変化させて調べた。摩擦を評価する相手面としては、水濡れ面、氷面を選択し、乾燥面との比較を行った。その結果、短繊維を相手面に対し垂直(N方向)に起毛させたSFRRは水濡れ面で接触圧力や摩擦速度に対し安定な摩擦係数を持ち、境界潤滑状態にあることがわかった。また、氷面では低圧力、高速度の条件で繊維無充てんゴムより高い摩擦係数をもつことがわかった。

## 1. INTRODUCTION

Short fiber reinforced rubber (SFRR) composites have been used widely in v-belts (transmission belt), hoses and no-spike tires, etc. [1-2]. The physical properties of SFRR are strongly dependent on the strength properties of rubber matrices and reinforcing short fibers. Their properties are also dependent on the dispersion, orientation and adhesion of reinforcing short fibers in rubber matrices. In a previous work [3], we reported on the effects of dispersion and orientation of short fibers in SFRR. There are also reports on the effect of adhesion between fibers and rubber matrices on the mechanical properties of SFRR [4-5].

In this study, the friction properties of short fiber reinforced natural rubber and poly-butadiene blends (NR/BR blends) were examined. Rubbing experiments were made under a dry condition and wet condition with water and were also made against ice. Rubbing experiments were also conducted for three sliding directions corresponding to the longitudinal (L), transverse (T) and normal (N) directions of the uniaxial-oriented fibers.

## 2. EXPERIMENT

In the experiments, a pin-on disk type tribometer was used. A rubber specimen of square cross-section (10mm × 10mm × 2 mm) was rubbed against a glass disk under dry condition and wet condition. The experiments was also made on ice of -5°C. The tribometer was covered by the box made of foam plastics to cool by cold air. The frictional force was measured by the strain gauge attached to parallel leaf spring as shown in Figure 1. Figure 2 shows the

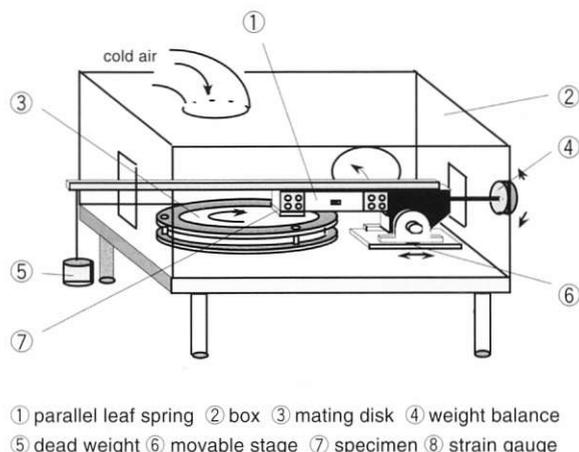


Fig. 1 Pin-on disk type tribometer

\*<sup>1</sup> R&D センター

\*<sup>2</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科

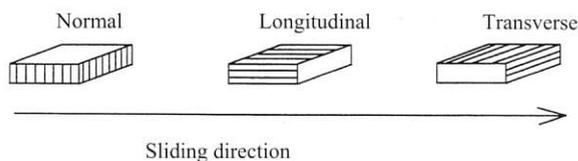


Fig. 2 Configuration of the specimens and definition of fiber orientation

configuration of the specimens and definitions of fiber orientations. Sliding experiments were conducted for the three sliding directions of the SFRR: N, fibers perpendicular to the sliding surface; L, fibers parallel to the longitudinal direction; and T, transverse fibers.

Table 1 and Table 2 show the formulation of the matrix rubber and the SFRRs. The matrix rubber (U-0) consists of natural rubber and poly-butadiene rubber. The U-0 does not contain short fibers. The rubber specimens U-5, U-10 and U-15 contained polyamide fibers of 5vol%, 10vol% and 15vol% respectively in the matrix rubber. The fiber length is 3mm and their diameter is about  $27\mu\text{m}$ . A uniformly dispersed SFRR sample was obtained by controlling the mixing conditions using a conventional laboratory Banbury mixing machine.

Table 1 Formulation of matrix rubber (U-0)

	phr
Natural rubber	60
Poly-butadiene rubber	40
Carbon black N220	35
Plasticizer	5
Zinc oxide	5
Accelerator	1
Sulfur	2.3

Table 2 Formulation of SFRRs (vol%)

Specimen	U-5	U-10	U-15
Matrix rubber (U-0)	95	90	85
Polyamide fiber ( $\phi 27\mu\text{m} \times 3\text{mmL}$ )	5	10	15

Before testing, the specimens were abraded by abrasive paper (CC#100) under a contact pressure of 0.049MPa and sliding speed of 1 cm/s. The experiments were made under a dry condition, a wet

condition on a glass disk and on ice. Under the wet condition water was filled with on the glass disk. In order to make experiment on ice, firstly water was frozen in the glass disk and ice was finished uniformly with abrasive paper (CC#1500)

The experiments were made under sliding speeds from 1cm/s to 20cm/s and contact pressures from 0.049MPa to 0.196 MPa. The sliding experiment under dry and wet conditions were made at room temperature of  $23^\circ\text{C}$ . The experiments were also made on ice of  $-5^\circ\text{C}$ .

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

#### 3.1 Effect of mating surfaces and sliding speeds on the friction

Figure 3 shows variations in the coefficient of friction for matrix rubber (U-0) and various SFRRs (U-5,U-10,U-15). Experiments were conducted under a contact pressure of 0.098MPa. Under dry condition, the friction coefficient of U-0 was much higher than those of SFRRs. The friction coefficient decreased as volume of short fibers increased. These results arise from the decrease of contact area because the show that the short fibers support the greater part of applied load. Under the wet condition, the friction coefficient for the matrix rubber was largely reduced compared to the dry condition (Fig.3(b)). However the differences of friction coefficients under between the wet and dry condition for the SFRRs were smaller than those for the matrix rubber. Furthermore, the friction coefficients for the U-10 and U-15 hardly changed under the sliding speed

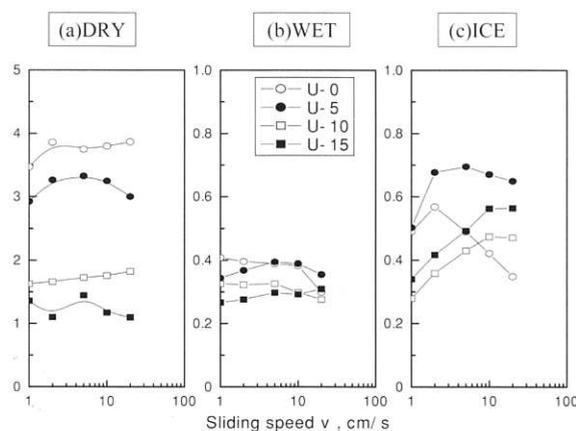


Fig. 3 Variations in the coefficient of friction for the matrix rubber and SFRRs in the L direction with sliding speed ( $p = 0.098\text{MPa}$ )

range examined. On ice surface of  $-5^{\circ}\text{C}$  the frictional coefficients were higher than under the wet condition (Fig.3(c)). With increasing sliding speed, the friction coefficient for the matrix rubber decreased as like as that under the wet condition. However the friction coefficient for the SFRRs increased with increasing sliding speed. These results show that the friction coefficient varies by the fibers on the sliding surface.

Figure 4 (a),(b) and (c) show variations in the coefficient of friction for the specimen U-10 in the N, L and T directions of the oriented fibers respectively under dry conditions. The experiments were made under sliding speeds from 1cm/s to 20cm/s, and contact pressures from 0.049MPa to 0.147 MPa. Comparing with the three directions, the coefficient of friction in the N direction was the smallest at low contact pressures and low sliding speeds. However the coefficient of friction increases with increasing sliding speed.

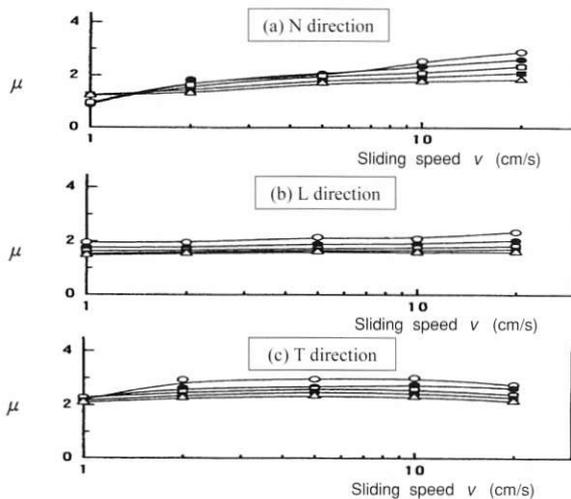


Fig. 4 Variations in the coefficient of friction for the U-10 under dry condition with sliding speed (○: 0.049MPa, ●: 0.074MPa, □: 0.098MPa, ■: 0.123MPa, △: 0.147MPa)

Figure 5 shows variations in the coefficient of friction for the specimen U-10 in the N, L and T directions respectively under wet condition. For the specimens in the N and L directions, the coefficients of friction do not change largely at various contact pressures and sliding speeds. However in contrast to the dry condition, the coefficient of friction in the N direction was larger than that of in the L directions. The fibers in the N direction under wet condition tend to break water film on the friction surface easier compared to those in the L directions. For the specimen in the T direction, the coefficients of

friction were much higher compared to other two directions. The drainage of water on the contact area might be much easier compared to other two directions.

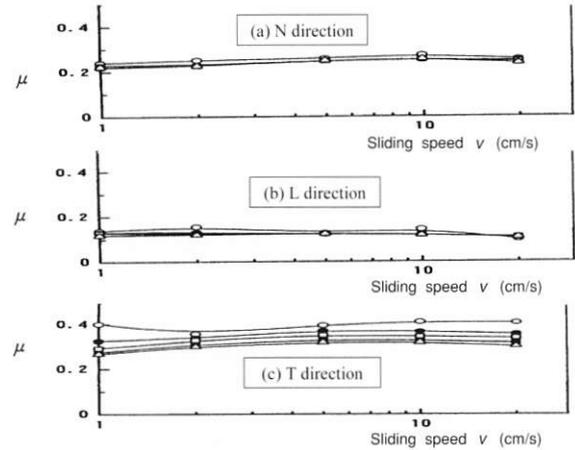


Fig. 5 Variations in the coefficient of friction for the U-10 under wet condition with sliding speed (○: 0.049MPa, ●: 0.074MPa, □: 0.098MPa, ■: 0.123MPa, △: 0.147MPa)

Figure 6 shows variations in the coefficient of friction for the specimen U-10 in the N, L and T directions of the oriented fibers respectively under rubbed against ice. In any directions, the coefficient of friction increased with increasing sliding speed. The trends were dominant in the N direction and the coefficients of friction were much higher at low contact pressures and at high sliding speeds. These results seem to arise from protruded fibers normally to the rubber surfaces. At higher contact pressures,

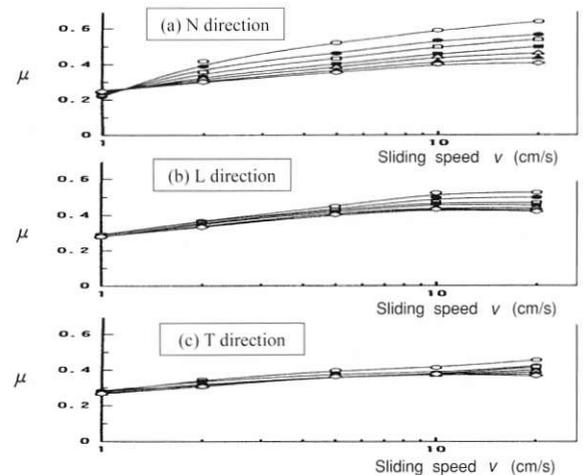


Fig. 6 Variations in the coefficient of friction for the U-10 on ice with sliding speed (○: 0.049MPa, ●: 0.074MPa, □: 0.098MPa, ■: 0.123MPa, △: 0.147MPa, ▲: 0.172MPa, ◇: 0.196MPa)

the protruded length of fibers are reduced. Therefore the friction coefficients will be minimized compared to those at lower contact pressures.

### 3.2 Effect of contact pressures on the friction.

Figures 7(a),(b) and (c) show the variations in the coefficient of friction for the matrix rubber(U-0) and SFRRs(U-5,U-10,U-15) in the N direction. Experiments were conducted under various contact pressures and a sliding speed of 5 cm/s. Under dry condition, the friction coefficient of the U-0 was much higher than those of SFRRs (Fig.7(a)). According to Hertzian contact theory of elastic contact, the coefficient of friction tends to decrease with increasing contact pressure. However the coefficients of friction for the SFRRs U-5, U-10 and U-15 have almost constant value under various contact pressure range examined. These results arise from the fact that the short fibers of high modulus support the greater part of applied load on the friction

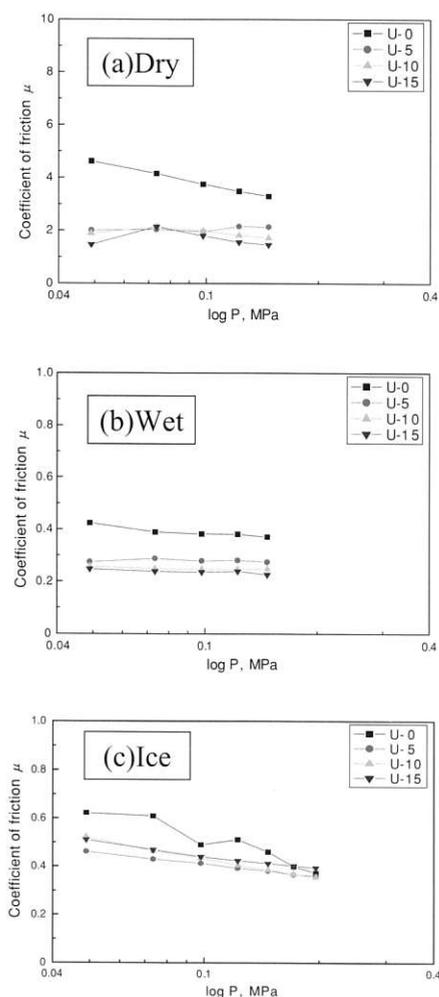


Fig. 7 Variations in the coefficient of friction for the SFRRs in the N direction with contact pressure ( $v = 5\text{cm/s}$ )

surface. Under the wet condition as shown in Figure 7(b), the friction coefficient for the matrix rubber was largely reduced compared to that under dry condition. However for the SFRRs the differences of the friction coefficients between under wet condition and dry condition were small. Furthermore, the friction coefficients for the U-5, U-10 and U-15 showed almost constant value under the contact pressure range examined. On ice of  $-5^\circ\text{C}$ , the frictional coefficients were much higher than those on wet surfaces as shown in Figure 7(c). With increasing contact pressure, the friction coefficient for the matrix rubber decreased. The friction coefficient for the SFRRs slightly decreased with increasing contact pressure. These results show that rubber specimens partly melted on ice at high contact pressure condition. Therefore the values of friction coefficient are higher than those under wet condition and less than those under dry condition.

### 3.3 Stribeck diagram

These data under wet condition were re-plotted as shown in Figure 8. The ordinate is the friction coefficients for the SFRRs in the N direction and the horizontal axis is  $v/p$  (sliding speed divided by contact pressure). When the sliding surface is under boundary lubrication, the coefficient of friction will be high and almost constant value against  $v/p$ . As the surface is mixed lubrication, the coefficient of friction will decrease with increasing  $v/p$ . If the friction surface is under elastohydrodynamic lubrication, the coefficient of friction will be low and then it will increase with increasing  $v/p$ .

Figure 8 shows Stribeck diagram for the SFRRs in the N direction under wet condition. The friction coefficient for the SFRR was almost same level or slightly increased with increasing  $v/p$  value. It seems that sliding surface is almost under boundary lubrication for the SFRRs. However for the matrix

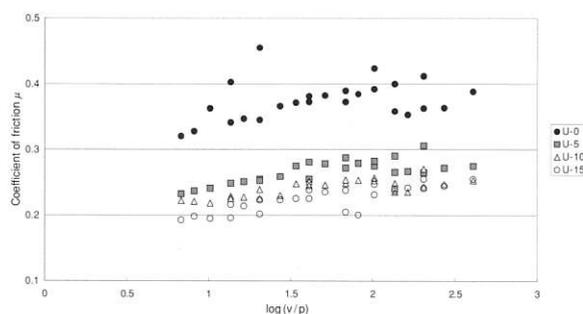


Fig. 8 Stribeck diagrams for the SFRRs in the N direction under wet condition

rubber, the friction coefficient was not stable and their variations were wide. The coefficient of friction tend to decrease at higher  $v/p$ . Therefore at higher  $v/p$ , the condition seems to change from boundary lubrication to mixed lubrication.

#### 4. CONCLUSION

The friction coefficients of NR/BR blends (matrix rubber) and polyamide fiber filled NR/BR (SFRRs) were examined when rubbed against dry or wet glass surfaces, or ice surfaces. The following results were drawn.

1) Under wet condition, the friction coefficient for the matrix rubber was largely reduced compared with the dry condition. However the differences of friction coefficients between under wet condition and dry condition for the SFRRs were smaller than those for the matrix rubber. For the SFRRs in the N and L directions of oriented fibers, the coefficients of friction have almost constant value at various contact pressures and sliding speeds. However for the SFRRs in the T direction, the coefficient of friction was relatively high and decreased with increasing contact pressure because the drainage of water on the contact area.

2) On ice of  $-5^{\circ}\text{C}$ , the friction coefficient for the matrix rubber decreased with increasing sliding speed, as like as that under wet condition. However the friction coefficient for SFRRs increased with increasing sliding speed. Especially for the SFRRs in the N direction, the coefficients of friction were much higher at low contact pressure and high sliding speed. These result seems to arise from protruded short fibers in the N direction.

#### REFERENCES

- 1) L.A.Goettler, R.I.Leib and A.J.Lambright, Pap. Meet. Rubber Div. Am. Chern. Soc., 115(20), 1979, 67
- 2) J.W.Rogers, Rubber world, 183(3), 1981, 27-31
- 3) N.Wada, Y.Uchiyama and K.Fukunaga, Kautsch Gummi Kunstst., 44(12), 1991, 1142-1145
- 4) V.M.Murty, S.K.De, S.S.Bhagawan, R.Sivaramakrishnan and S.K.Athithan, J. Appl. Polym. Sci., 28(11). 1983, 3485-3495
- 5) L.Ibarra and C.Chamorro, Polym. Compos., 10(4), 1989, 256-260

[付記]

口頭発表：9<sup>th</sup> International Seminar on Elastomers 2003, Kyoto



和田 法明

Noriaki WADA  
1974年 入社  
R&D センター

# 熱硬化型ポリウレタンゴムによる 戸建免震装置に関する研究

## Study on Based-Isolation of Wooden House by Using Heat Hardening Polyurethane Rubber

古田 智基\*<sup>1</sup>  
Tomoki FURUTA

加奈森 聡\*<sup>1</sup>  
Satoshi KANAMORI

迫 康浩\*<sup>1</sup>  
Yasuhiro SAKO

鎌田 穰\*<sup>1</sup>  
Yutaka KAMADA

This paper investigates effectiveness and mechanical characteristics of heat hardening polyurethane rubber (PUR) for viscoelastic dampers in based-isolated and vibration controlled wooden houses. Since PUR shows low stiffness and high damping compared with the conventional viscoelastic materials, it is suitable for based-isolated device for small-scale structures such as wooden houses. In addition, PUR is not expensive so it is possible to build up based-isolated system in low cost. From the results of sinusoidal loading tests of PUR, the mechanical characteristics are estimated. PUR has frequency dependency, strain dependency, temperature dependency, and axial pressure dependency. Especially in them, axial pressure dependency is important. Because there is the problem of axial pressure dependency that equivalent stiffness of PUR increases with the increment of pressure, when it is used as based-isolation device. The Kelvin-Voigt model is build up based on the results of test. The results of seismic response analysis show the effectiveness of PUR for based-isolated structures.

### 1. はじめに

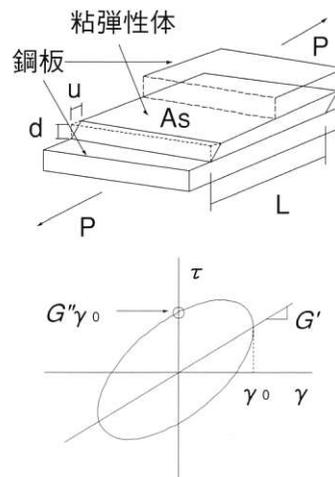
免震・制振装置を建築物に設置し、長周期化および高減衰化することで建築物の地震応答を低減させる構造が広まりつつある。制振装置である粘弾性ダンパーは、幅の大小に関わらず安定した振動エネルギー吸収能力を発揮する特徴があり、多くの実建築物に適用されだしている。

本研究では、一般的な粘弾性体と比較して低剛性かつ高減衰の熱硬化型ポリウレタンゴムに着目し、アイソレータとダンパーの両方の役割を有する戸建住宅用の免震デバイスを提案する。まず、基礎的な力学性状を得るために行った動的加振実験の概要および結果について報告する。次いで、ポリウレタンゴム (PUR) および鉄球入りポリウレタンゴム (鉄球入りPUR) の正弦波加振実験より得られた結果を用いて、各依存性の検討およびそれらを考慮した力学モデルの構築について報告する。そして、モデルの妥当性を検証するためにランダム波加振実験を行い、その結果とポリウレタンゴム (PUR) および鉄球入りポリウレタンゴム (鉄球入りPUR) のモデルによる計算結果を比較する。最後に、Kelvin-Voigtモデルを使用した地震応答解析を行い、戸建住宅用免震デバイスとしての性能を確認する。

### 2. 粘弾性体の基礎的力学性状

#### 2.1 力学性状

粘弾性体の基本的な力学特性は図1のような履歴曲線を示し、基本特性値である貯蔵弾性率  $G'$ 、損失弾性率  $G''$ 、損失係数  $\eta$  を利用して、等価剛性  $K_{eq}$ 、等価粘性減衰係数  $C_{eq}$ 、等価粘性減衰定数  $h_{eq}$  で表現できる。



$$K_{eq} = \frac{A_s}{d} G' \quad h_{eq} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\Delta W}{W} = \frac{\eta}{2}$$

$$C_{eq} = \frac{\eta \cdot K_{eq}}{\omega} \quad \eta = \tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

\*<sup>1</sup> R&D センター

図1 粘弾性体の力学特性

## 2.2 正弦波加振実験

### 2.2.1 実験概要

ダンパーに利用される粘弾性体の基本力学特性は、温度、振動数、せん断歪等の要因に左右されることが確認されている。本研究で用いられる熱硬化型ポリウレタンゴムは、免震部材への適用を想定しており、特に戸建住宅への適用を考慮した基礎的な力学性状および各依存性を正確に定量化しておく必要がある。

本実験では、免震デバイスとしてのポリウレタンゴムおよび鉄球入りポリウレタンゴムに関して、振動数、せん断歪、温度、面圧を変動因子とした正弦波加振実験を行い、力学特性の把握および各依存性の定量化について検討する。

### 2.2.2 試験体

ポリウレタンゴム (PUR) は、厚みを5, 10, 20, 40mmと変動させた断面50×50mmの試験体であり、図2に試験体例を示す。また、鉄球入りポリウレタンゴム (鉄球入りPUR) は、厚み4mmと10mmのポリウレタンゴムの間に直径11mmの鉄球を挿入した断面50×50mm



図2 ポリウレタンゴム試験体 (20mm)

の試験体であり、図3に試験体形状を示す。なお、挿入する鉄球の個数は面圧に応じて変化させた。

戸建住宅に適用する場合、断面100×100mmの免震部材を数十個程度設置することが想定されるため、全断面が100×100mmになるよう試験体4対を1セットとして加振実験を行った。

### 2.2.3 実験装置

試験体および錘を設置した実験装置全体を、図4に示す。また、錘積載の有無における実験状況を図5および図6に各々示す。均等に面圧をかけるために試験体4体を土台に固定し、土台上に錘を設置した。なお、積載時に発生する試験体のねじれをなくすため、錘の両側にガイドを設置して実験を行った。ロードセルは両側をピン接合とし、一方は治具を介して土台と接合され、他方は取付け治具を介して反力受けであるH型梁に固定されている。サイクル数は最低10回行われるようにした。

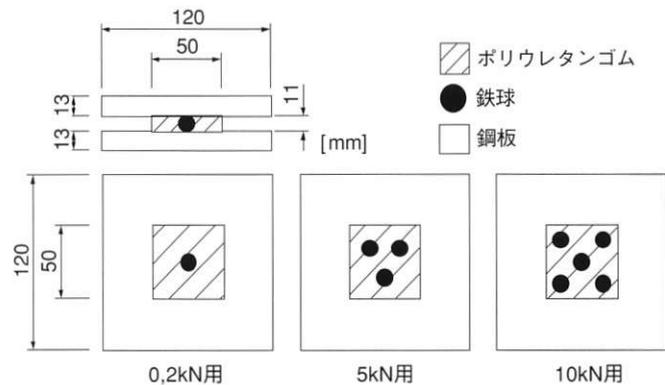


図3 鉄球入りポリウレタンゴム試験体

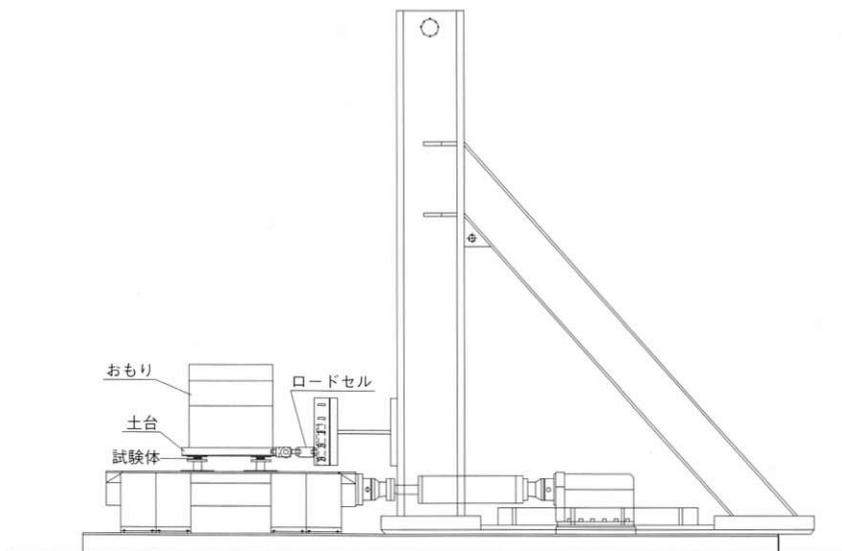


図4 実験装置

## 2.2.4 加振・計測方法

加振は正弦波加振とし、加振パターンは各厚みの試験体について振動数 (0.2 ~ 5Hz), せん断歪 (20 ~ 300%), 温度 (-20 ~ 60℃), 面圧 (0 ~ 1N/mm<sup>2</sup>) の組み合わせとし、2 ~ 10 サイクルの時系列の荷重と変形の平均を実験値として評価した。計測項目は、試験体の抵抗荷重, 変位, 温度とし、ロードセル, インダクタンス式変位計, 熱電対により計測した。錘積載時には、錘の重量と等しい圧縮力を作用させた場合の変形後の試験体の厚みと面積の実測値により、応力, 歪の値を補正した。

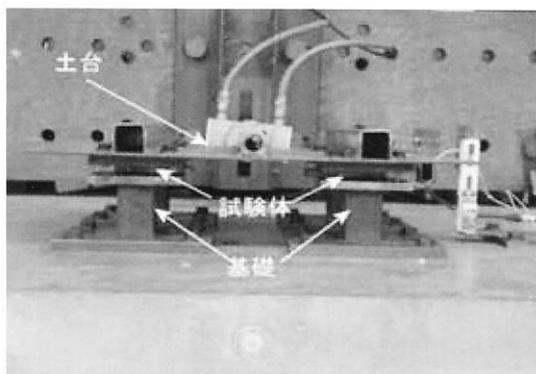


図5 実験状況 (錘無し)



図6 実験状況 (錘有り)

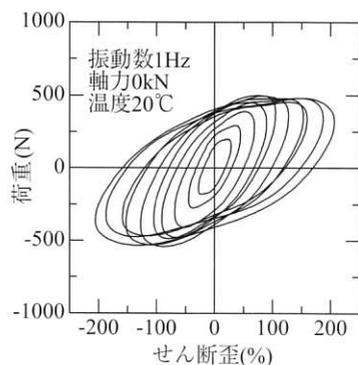


図7 履歴曲線 (PUR)

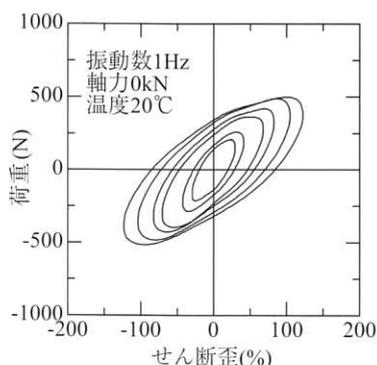
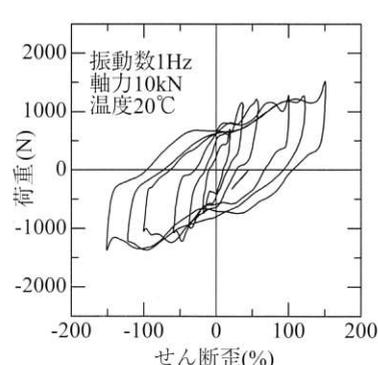


図8 履歴曲線 (鉄球入り PUR)



## 2.3 実験結果

ポリウレタンゴムの実験結果として、厚み5mm, 振動数1Hz, 軸力0kN, 温度20℃における履歴曲線を図7に示す。歪の上昇とともに剛性が低下する軟化型の履歴を描くことがわかった。

また、鉄球入りポリウレタンゴムの実験結果として、振動数1Hz, 軸力0kNおよび10kN, 温度20℃における履歴曲線を図8に示す。軸力0kNではポリウレタンゴムと同様な履歴曲線を描くことが確認できたが、軸力の増加に伴い楕円形の履歴曲線が乱れ、特に軸力10kN時の低振動数では大きな歪時に硬化現象が生じることがわかった。この硬化現象は、鉄球の摩擦に起因するものと考えられる。

## 3. 各依存性

### 3.1 振動数、せん断歪依存性

ポリウレタンゴムの各せん断歪における貯蔵弾性率  $G'$  と振動数の関係、損失弾性率  $G''$  と振動数の関係を図9に示す。

振動数の増加にともなう  $G'$  および  $G''$  の上昇、せん断歪の増加による  $G'$  および  $G''$  の低下が確認できる。また、等価粘性減衰定数  $h_{eq}$  については、振動数とせん断歪の依存性は確認できなかった。なお、すべてのPURおよび鉄球入りPURにおいて同様な傾向であった。

### 3.2 温度依存性

PURの各振動数における  $G'$  と温度の関係、 $G''$  と温度の関係を図10に各々示す。 $G'$  および  $G''$  は温度に依存し、20℃の値を基準とした場合0℃で1.5倍、40℃で0.6倍になっており、一般の粘弾性体に対して温度依存性が低い傾向にある。なお、 $h_{eq}$  は温度によらずほぼ一定であった。

### 3.3 厚み依存性

多くの粘弾性体の抵抗力は、形状係数 ( $A/d$ ) に比例する。各厚みのPURに関して、 $G'$  と振動数の関係、

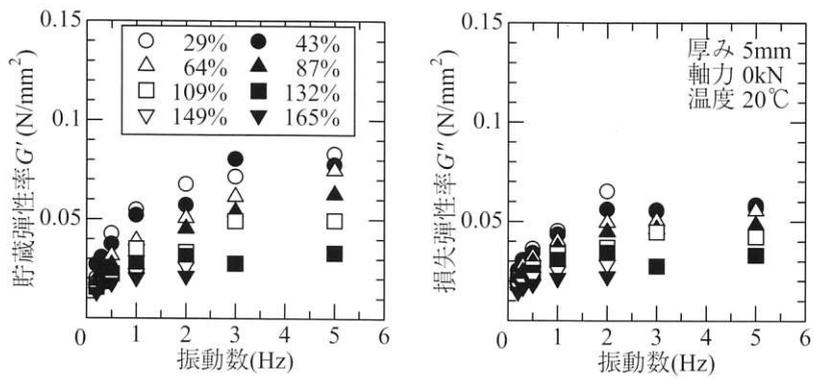


図9 振動数、せん断歪依存性

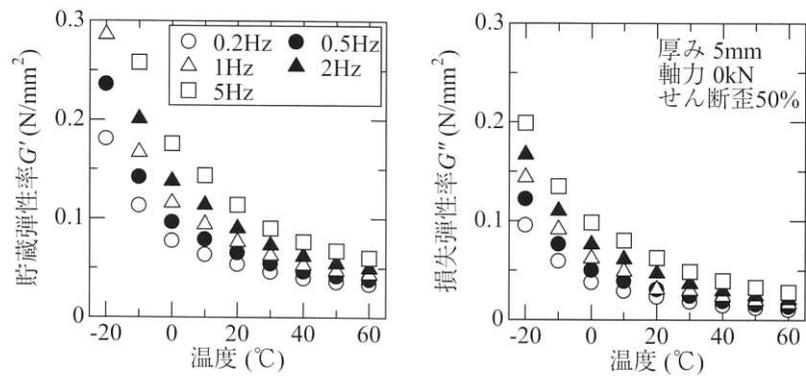


図10 温度依存性

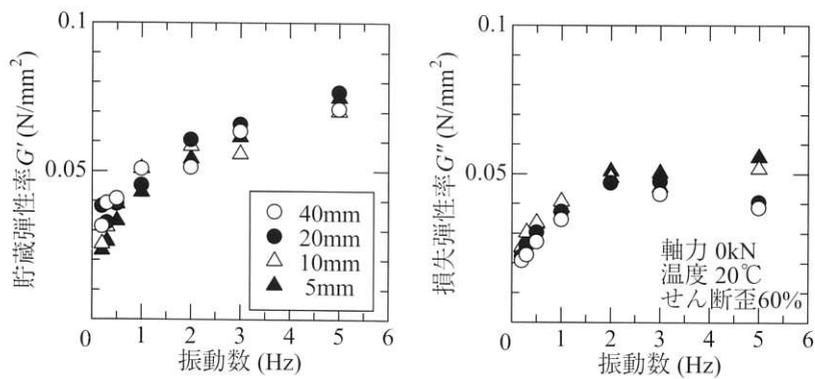


図11 厚み依存性

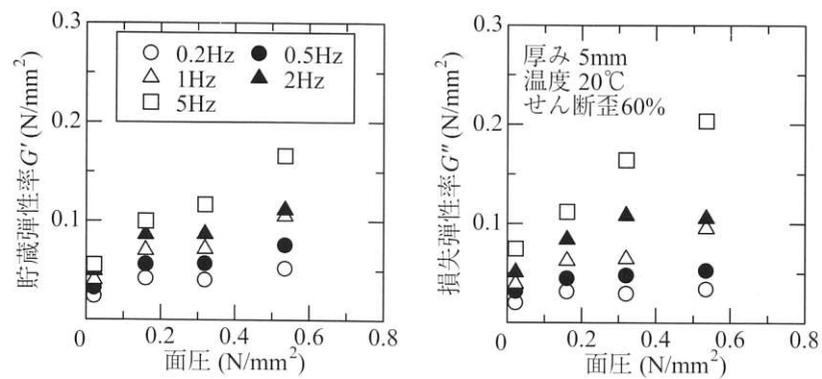


図12 面圧依存性

$G'$ と振動数の関係を図11に各々示す。各厚みのPURはほぼ同じ値を示していることがわかる。また、各面圧時においても同様の傾向を示したため、厚みによる依存性は形状係数により評価できることがわかる。

### 3.4 面圧依存性

ポリウレタンゴムの各振動数における $G'$ と面圧の関係、 $G''$ と面圧の関係を図12に各々示す。PURについては、面圧の上昇に伴い $G'$ と $G''$ の上昇が確認できる。鉄球入りPURは、PURに比べて $G'$ の上昇が小さくなり面圧の影響を低減できることがわかった。また、 $h_{eq}$ については面圧による依存性は見られなかった。

## 4. モデル化

### 4.1 モデル構築

既報の文献より多くの粘弾性体について振動数、せん断歪、温度による依存性は、各々を独立して扱えることが報告されている。そこで、PURはせん断歪60%、面圧0N/mm<sup>2</sup>、温度20℃を、鉄球入りPURはせん断歪60%、面圧0.2N/mm<sup>2</sup>、温度20℃の場合を基準値として振動数依存性を再現した貯蔵弾性率および損失弾性率を決定し、他の依存性をシフトファクター（SF）として導入することにより、とを(1)式および(2)式でモデル化する。

$$G'(f, \gamma, T, \sigma) = G'_{ref}(f) \cdot \rho_{G', \gamma}(\gamma) \cdot \lambda_{G', T}(T) \cdot \kappa_{G', \sigma}(\sigma) \quad \dots\dots(1)$$

$$G''(f, \gamma, T, \sigma) = G''_{ref}(f) \cdot \rho_{G'', \gamma}(\gamma) \cdot \lambda_{G'', T}(T) \cdot \kappa_{G'', \sigma}(\sigma) \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 $\rho$  : 歪依存性のSF  
 $\lambda$  : 温度依存性のSF  
 $\kappa$  : 面圧依存性のSF

また、 $G'$ と $G''$ により表現できるKelvin-Voigtモデルを用い、(3)式<sup>1)</sup>による時刻 $t$ 近傍の振動数 $f_t$ を導入することで、等価剛性 $K_{eq}$ と等価粘性減衰係数 $C_{eq}$ を逐次変化させて時刻歴応答解析に適用させる。

$$f_t = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n |v_{t-j\Delta t}^2 - v_t^2|}{\sum_{j=1}^n |x_{t-j\Delta t}^2 - x_t^2|}} \quad \dots(3)$$

ここで、 $v_t, x_t$ : 時刻 $t$ の速度と変位

### 4.2 シフトファクターの決定

基準値として振動数依存性を表現した貯蔵弾性率および各依存性のシフトファクターを、図13に示す。実

験結果を最小二乗法により回帰し、シフトファクターを決定した。若干のばらつきが見られるが、各依存性を十分に表現できている。また、 $G''$ においても同様にシフトファクターを決定した。なお、温度依存性に関してPURと鉄球入りPURは同等であると考えられるため、PURのシフトファクターを採用した。

### 4.3 モデル

各依存性を考慮した貯蔵弾性率と損失弾性率のモデルは下式である。

#### PUR

$$G' = 0.0578 f^{0.411} \cdot e^{-0.590\gamma} \cdot (0.628 + 2.53\sqrt{\sigma}) \cdot \left( \frac{65.6}{45.9 + T} \right)^{1.46}$$

$$G'' = 0.0513 f^{0.252} \cdot e^{-0.486\gamma} \cdot (0.631 + 2.45\sqrt{\sigma}) \cdot \left( \frac{101}{81.7 + T} \right)^{2.80}$$

#### 鉄球入りPUR

$$G' = 0.111 f^{0.177} \cdot e^{-0.796\gamma} \cdot (0.0296 + 2.11\sqrt{\sigma}) \cdot \left( \frac{65.6}{45.9 + T} \right)^{1.46}$$

$$G'' = 0.0540 f^{0.256} \cdot e^{-0.422\gamma} \cdot (0.104 + 1.95\sqrt{\sigma}) \cdot \left( \frac{101}{81.7 + T} \right)^{2.80}$$

### 4.4 モデルの妥当性

実験結果とモデルの比較を、図14および図15に各々示す。PURは、実験結果とモデルの履歴が良く一致していることがわかる。また、鉄球入りPURは高面圧状態の大きな歪時に見られる硬化現象は再現できていないが、比較的よい対応を示していることがわかる。

## 5. ランダム加振実験

### 5.1 概要

ポリウレタンゴム（厚み40mm）と鉄球入りポリウレタンゴムについて、正弦波加振実験と同様の実験装置を使用してランダム波加振実験を行った。温度は一定の20℃とし、4種類の軸力（0, 2, 5, 10kN）について実験を行った。計測項目は荷重、変位、温度とした。また、荷重を計測せずに、錘の応答変位、応答加速度のみを計測する応答実験も行った。入力に用いたランダム波の加速度時刻歴と加速度フーリエスペクトルを図16に示す。

### 5.2 履歴によるモデルの妥当性

ランダム波加振実験の結果とモデルによる計算結果との比較を、図17および図18に各々示す。モデルを用いた計算値の導出として、変位の時刻歴結果から各時刻の速度を求めて、先述の(3)式から各時刻の振動数

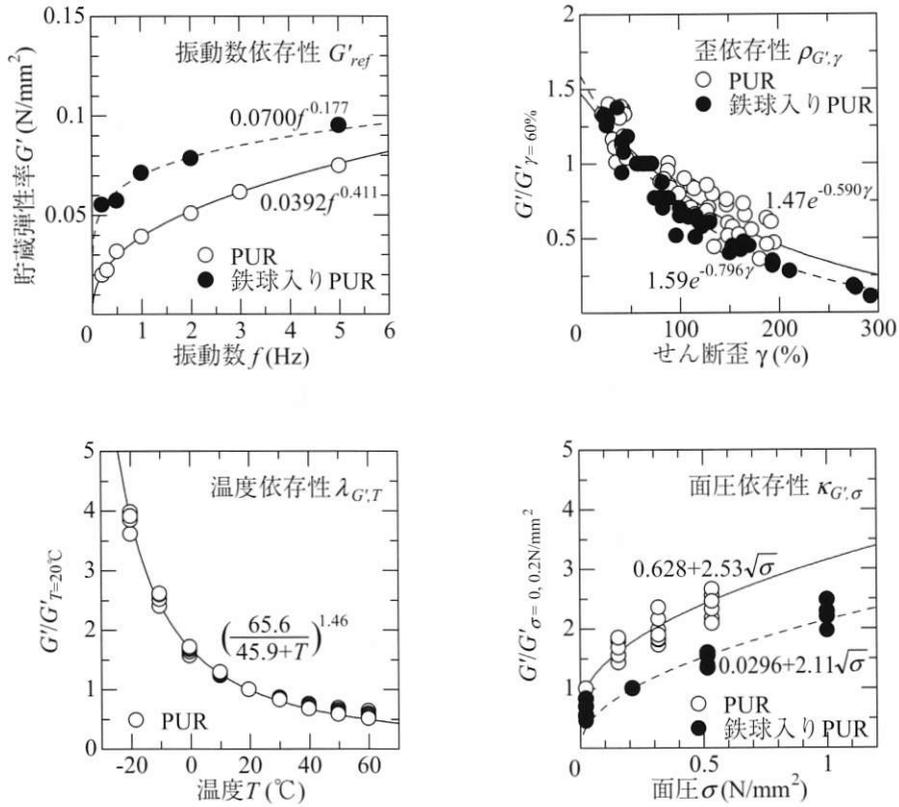


図13 シフトファクター

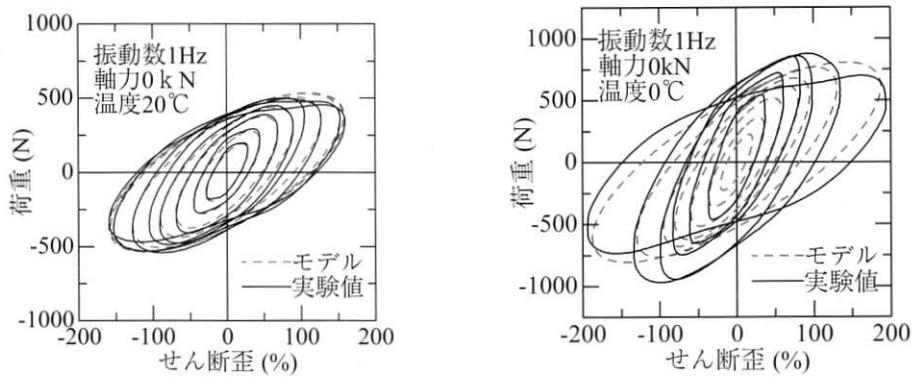


図14 実験値とモデルの比較 (PUR)

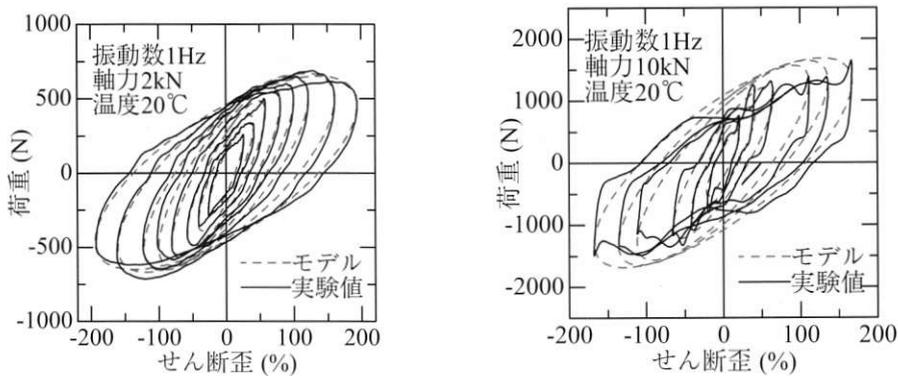


図15 実験値とモデルの比較 (鉄球入り PUR)

を算出する。さらに、変位、振動数、温度、面圧から各時刻の貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ が算出できるため、等価剛性 $K_{eq}$ と等価粘性減衰係数 $C_{eq}$ を利用して、Kelvin-Voigtモデルにより履歴性状を導出している。

速度の正負が逆転する付近において若干モデルと実験値にずれが見られるが、モデルは実験結果とおおむね良い対応を示していることがわかる。また、各面圧においても同等な結果であった。

### 5.3 応答によるモデルの妥当性

ランダム波加振応答実験における加速度応答時刻歴

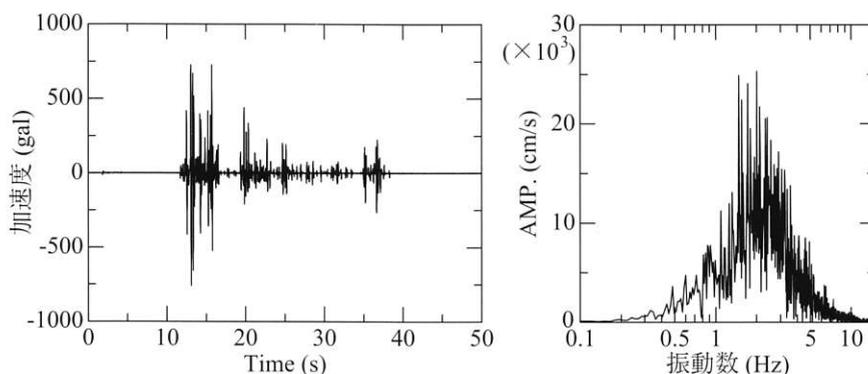


図16 ランダム波

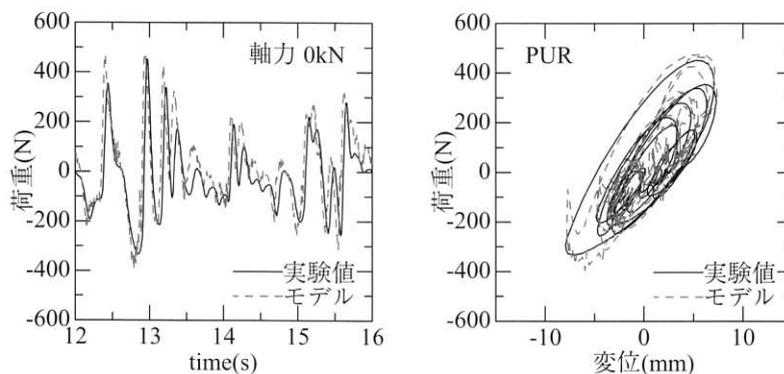


図17 実験結果とモデルの比較 (PUR)

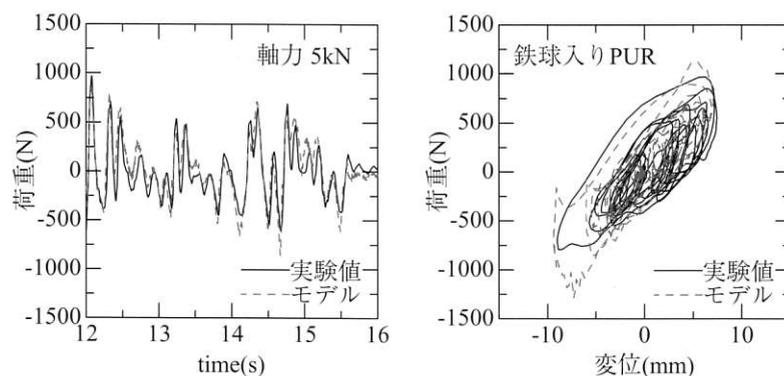


図18 実験結果とモデルの比較 (鉄球入り PUR)

とモデルを用いた解析結果との比較を図19に示す。解析モデルは上部構造を剛体と仮定した1質点モデルとし、免震層にはKelvin-Voigtモデルを用いた。応答解析は、Newmarkの $\beta$ 法を用いた直接積分法による時刻歴応答解析を行った。また、入力波は実験より計測した振動台加速度の時刻歴データを用いた。解析結果と実験結果は良く一致しており、ランダムな波に対してもモデルの妥当性が確認された。

### 5.4 鉄球の有無による応答性状の比較

ポリウレタンゴムと鉄球入りポリウレタンゴムの応

答加速度を図20に、応答変位を図21に各々示す。ポリウレタンゴムでは、面圧増加による等価剛性の上昇が顕著になるために長周期化が望めず、応答加速度があまり低減できていないことがわかる。また、応答変位に関しては最大で9.41mmとかなり抑制されているが、面圧増加によって試験体の厚みが大きく縮むために見かけ上のせん断歪が過大となり、破断する危険性が発生する。一方、鉄球入りポリウレタンゴムでは、高面圧時においても鉄球の効果が確認され、ポリウレタンゴムと比較すると応答加速度が大きく低減されていることがわかる。応答変位に関しては、ポリウレタンゴ

ムよりもやや大きな値を示すが、高い減衰効果によりある程度抑制されている。また、高面圧状態においても鉄球の効果により試験体の厚みが一定となるため、見かけ上のせん断歪が変動することはなく、破断する危険性はないと思われる。

## 6. 地震応答解析

### 6.1 概要

対象建築物は、最下層に免震層を有する建物重量

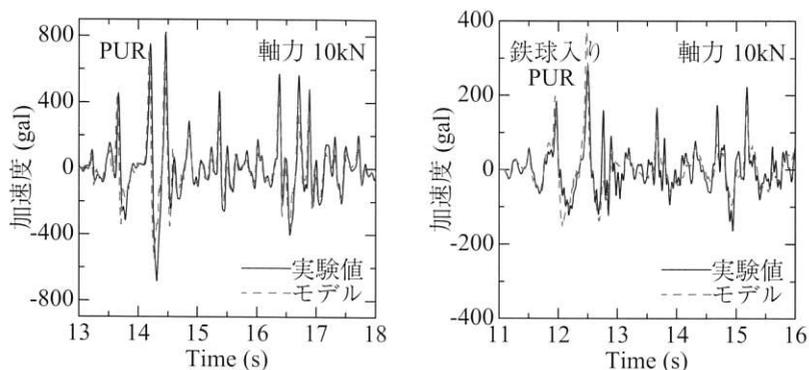


図19 応答性状の比較

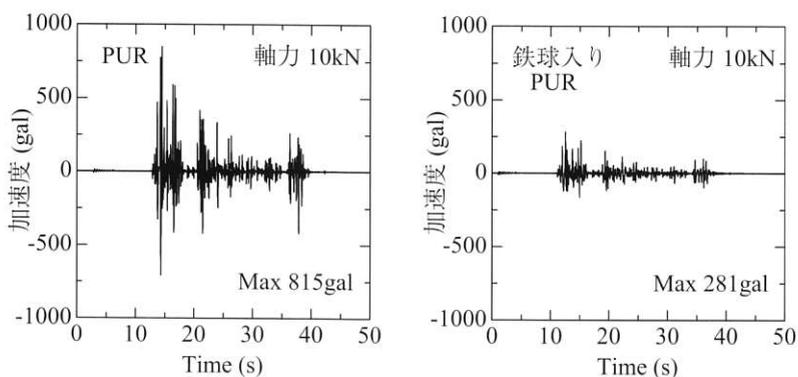


図20 応答加速度の比較

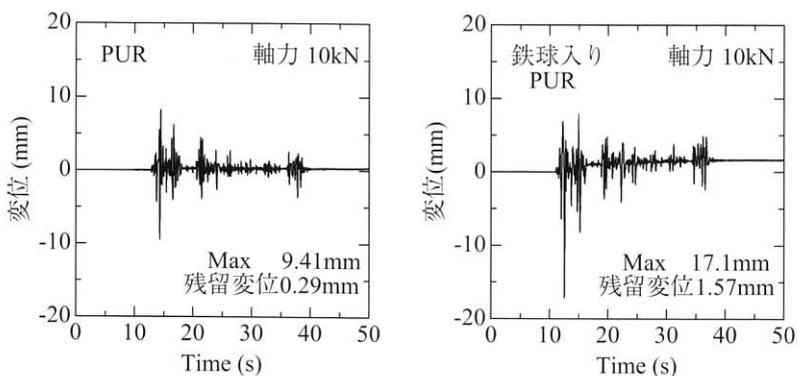


図21 応答変位の比較

35tfの2階建て木造免震住宅とした。免震層には、断面100×100mmのポリウレタンゴム（厚み40mm）および鉄球入りポリウレタンゴムを35個設置する。解析モデルは住宅部分を剛体と仮定した1質点モデルとし、免震層に実験結果より構築したKelvin-Voigtモデルを利用して解析を行った。解析方法は、Newmarkのβ法を用いた直接積分法による時刻歴応答解析を行い、入力地震波は日本建築センター模擬波bcj-L1（原波）、エルセントロNS（原波）、神戸NS（原波）の3波を用いた。また、温度設定は0℃と20℃の2種類とした。

## 6.2 解析結果

代表例として、エルセントロNS波の最大応答値を図22に示す。鉄球入りポリウレタンゴムは、ポリウレタンゴムと比べて最大応答加速度は低減されているが、最大応答変位に関しては大きな値を示している。しかしながら、最大応答変位は15mm以下であり、高減衰効果によりよく抑制されていることがわかる。また、温度についての影響が顕著に見られ、温度低下による応答加速度の増大、応答変位の減少傾向が見られる。なお、他の波においても同様の結果となった。

## 6.3 設置量による応答性状の変化

免震効果が期待できる鉄球入りポリウレタンゴムについて、設置量を25個、35個、45個と変動させて同様の解析を行った。エルセントロNS波に対して、設置量による最大応答値の比較を図23に示す。設置量を増やすことによる応答加速度の増大、応答変位の減少傾向が確認された。しかしながら、温度0℃においては設置量による応答変位の変化はあまりなかった。なお、他の波においても同様の結果であった。

## 7. ま と め

本研究より、以下の知見を得ることができた。

- ① ポリウレタンゴムおよび鉄球入りポリウレタンゴムの基礎的力学性状を得るために動的加振実験を行い、各パラメータにおける履歴性状を確認した。
- ② 正弦波加振実験から得られた結果を用いて各依存性について検討し、シフトファクターを導入することにより各依存性を表現したモデルの構築を行った。

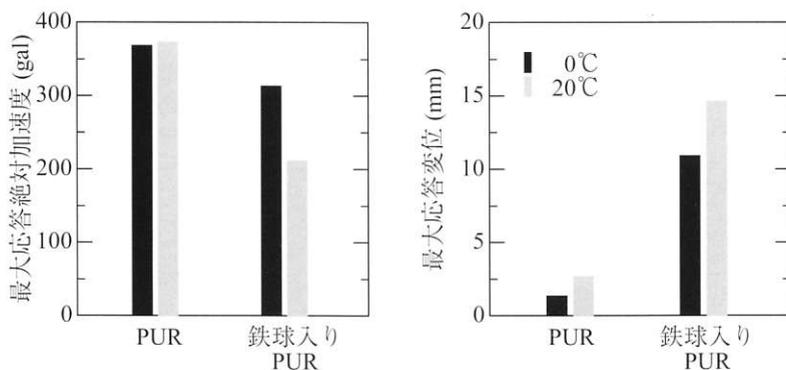


図22 エルセントロNS波による応答値

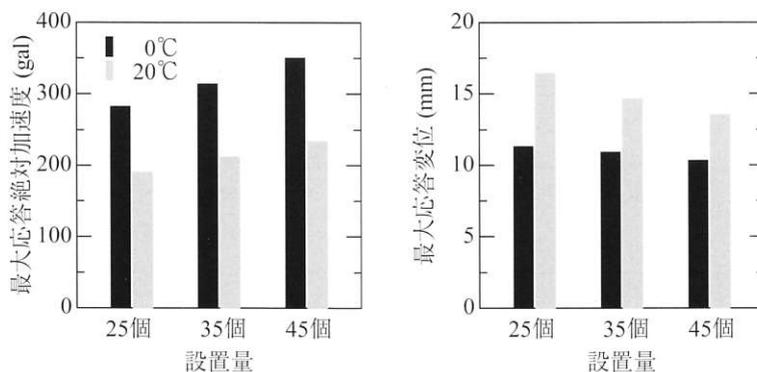


図23 設置量による応答値の比較

- ③ 構築したモデルはおおむね実験結果と一致していることを確認した。
- ④ ランダム波加振実験結果とモデルによる計算値とを比較し、モデルの妥当性が確認された。
- ⑤ 戸建免震住宅の応答解析を行い、デバイスとしての有効性能を確認した。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたって、実験および解析では筑波大学金久保研究室の協力を、試験体の作成ではバンコラン部の協力を得ました。心より感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 黄一華, 加藤 敬史, 和田 章ほか: 振動数と温度に依存する粘弾性ダンパーの動的力学モデル, 日本建築学会構造系論文集, pp.91 ~ 98, 1999.2

#### [付記]

本報告は下記報告に補足修正を加えたものである  
(口頭発表: 2003年度日本建築学会学術講演会梗概集)



古田 智基  
Tomoki FURUTA  
2000年 入社  
R&Dセンター



加奈森 聡  
Satoshi KANAMORI  
2003年 入社  
R&Dセンター



迫 康浩  
Yasuhiro SAKO  
1984年 入社  
R&Dセンター



鎌田 穰  
Yutaka KAMATA  
2000年 入社  
R&Dセンター

# Immobilization of Colloidal Crystals, Formed from Polymer-modified Silica in Organic Solvent, in Polymer Gel with Radical Polymerization

有機溶媒中でのポリマー修飾シリカのコロイド結晶のポリマーゲル固定化

Kohji YOSHINAGA\*<sup>1</sup>

吉永 耕二

Kumiko FUJIWARA\*<sup>1</sup>

藤原 久美子

Yasuyuki TANAKA\*<sup>1</sup>

田中 康行

Mikiko KONTA\*<sup>2</sup>

今田 三樹子

Masafumi TAKESUE\*<sup>2</sup>

武居 正史

コロイド結晶は、粒径の揃ったコロイド粒子が溶媒中で粒子間の電気的反発力により規則配列したものである。我々は過去にポリマーで表面改質したシリカ粒子を用いて、有機溶媒中でコロイド結晶を作成したが、コロイド結晶をポリマーマトリックス内に構造固定化することができれば、光を制御できる材料としての応用可能性が広がる。そこで本報では、ラジカル重合による構造固定化を試みたところ、PMMAで表面改質したシリカ粒子( $d=136\text{nm}$ )からなるコロイド結晶をアセトニトリル中で形成し、MMAとEDMを共重合させることで、コロイド結晶をポリマーゲル内に構造固定化することができた。作製したゲル固定化コロイド結晶は明瞭なbragg回折を示し、コロイド結晶が構造固定化されたことが確認できた。

## 1. INTRODUCTION

The size-controlled and ultrafine particles are much attractive in a field of materials chemistry. For an aqueous or alcohol colloidal suspension, it is well known that spherical colloidal particles periodically array in a limited range of volume fractions.<sup>1)-3)</sup> The ordering of the colloidal particles, so called "colloidal crystals," is based on a strong electrostatic repulsive interaction among the particles, arising from spreading of the electric double layer.<sup>3)-5)</sup> We have previously reported that monodisperse polymer-modified silica forms the colloidal crystals in organic solvent, which is a polar and good solvent for the grafted polymer.<sup>6),7)</sup> If it is possible to incorporate the colloidal crystal structure into a polymer matrix, the particle-arrayed polymer leads to new functional materials. For example, nanoscale periodic particles array, i.e., photonic crystal, is promising to application to optical devices, such as dielectric mirror, or photo-filter.<sup>8),9)</sup> In this paper, we describe the immobilization of colloidal crystals of polymer-modified silica into polymer gels by radical polymerization in organic solvent.

---

\*<sup>1</sup>九州工業大学

\*<sup>2</sup>R&Dセンター

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

Monodisperse colloidal silica, of 136 nm in diameter, was kindly presented by Catalysts & Chemicals Co. Ltd., Japan. The modification of colloidal silica with polymer was carried out by the reaction of colloidal silica with trimethoxysilyl-terminated poly(methyl methacrylate) (PMMA) of number average molecular weight 6600 in 1,2-dimethoxyethane.<sup>10),11)</sup> The amount of grafted polymer on silica particles was 92 mg/g. Unreacted polymer coupling agent was removed from the suspension by centrifugal washing with acetone five times. The critical volume fraction ( $\phi_0$ ) in the colloidal crystallization was determined by naked eyes or a digital camera. The reflection spectra were recorded on a photonic multichannel spectral analyzer of Hamamatsu Photonics PMA-111 employing a 150-W halogen lamp on Hayashi LA-150UX.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

As we have reported previously, colloidal crystallization of polymer-modified silica takes place in organic solvent, which is a good solvent for

grafted polymer, and  $\phi_o$  varies with the combination of grafted polymer and solvent. The PMMA-modified silica (PMMA/SiO<sub>2</sub>) was formed the crystal structure in acetonitrile, acetone, and acrylonitrile. Although the colloidal crystallization of PMMA/SiO<sub>2</sub> takes place in acrylonitrile, the radical polymerization seems to lead to destruction of particle array, because excluded volume effects of resulting polymer chains on the electrostatic repulsive interaction among the particles are strong enough to break the crystal structure to give rise to a phase separation between the particles and polymer. In fact, the photo-initiated radical polymerization of acrylonitrile suspension containing PMMA/SiO<sub>2</sub> colloidal crystals led to complete phase separation. If it is possible to surround the colloidal crystals with loosely cross-linked polymer network containing solvent, i.e. gel, the excluded volume effects of the polymer chains on the electrostatic interaction between the particles per unit volume of the suspension are considerably small enough to maintain the crystal structure. Thus, we tried to incorporate the particle arrays into cross-linked organogel formed by the radical copolymerization of methyl methacrylate (MMA) and macromonomer **1**, prepared by the reaction of poly(methyl methacrylate-*co*-2-hydroxyethyl methacrylate) with acryloyl chloride, or 1,2-dimethacryloyloxyethane (EDM). In Figure 1, effects of the cross linker addition on  $\phi_o$  for the colloidal crystallization in PMMA-silica suspension in CH<sub>3</sub>CN are shown. Interestingly, it was observed that the addition of EDM gave a two-step increase of  $\phi_o$ , but the reason for the phenomenon was still unclear. In both cases, however,  $\phi_o$  increased with addition of cross linker. These results showed that the gelation by copolymerization should be carried out in the concentration less than 20 and 80 wt % for the macromonomer and EDM, respectively. Thus, the polymerization was carried out in the suspension PMMA/SiO<sub>2</sub> in the range from volume fraction ( $\phi$ ) = 0.087 to  $\phi$  = 0.152, 2.02 – 2.31 mol L<sup>-1</sup> MMA, 4.2 – 7.1 wt % cross linker and 0.051 – 0.100 mol L<sup>-1</sup> AIBN in acetonitrile in a 10 x 10-mm quartz cell at 25°C by ultraviolet light irradiation using a high pressure Hg lamp (500 W).

Copolymerization of MMA and macromonomer **1** containing colloidal crystals of PMMA/SiO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN gave polymer gels, but brought about destruction of the crystal structure. On the other hand, the copolymerization of MMA and EDM in the

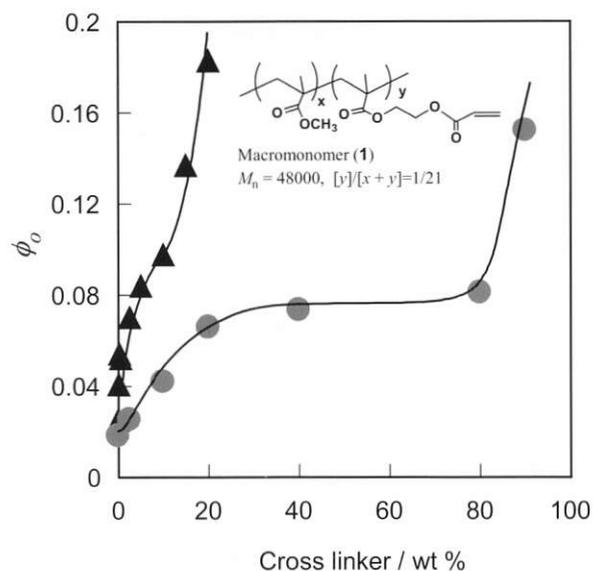


Fig. 1 Effects of cross linker addition on the critical volume fraction in colloidal crystallization of PMMA/SiO<sub>2</sub> in acetonitrile

suspension containing of colloidal crystals of PMMA/SiO<sub>2</sub> resulted in the formation of the gel included crystal structure of PMMA/SiO<sub>2</sub>, and the brilliance based on Bragg reflection was observed on the cross section of the gel. The observation indicated that the crystal structure was maintained on the inside of the gel. The reflection spectra of the front and rear sides of the gel containing the composite particles at  $\phi = 0.087$  showed that the reflection intensities decreased to less than one tenth of that before gelation and that the peaks became broad, as shown in Figure 2. In the reflection spectrum, broadening of the peaks or appearance of bimodal peaks come from the distortion or heterogeneity of the crystal structure, respectively. These results therefore indicated that the crystal structure was partially distorted or destroyed. The space between neighboring particles in the gel at the front side in the gel, calculated by Bragg's equation, was 275 nm, which was slightly smaller than that, 280 nm, before the polymerization. However, the immobilization in the gel resulted in lowering of single crystal size, calculated by the reflection peak width,<sup>5)</sup> from 12.5  $\mu$ m before the polymerization to 1.1  $\mu$ m, which was corresponding to 5 particle layers. One reason for the distortion or destroy of the crystal structure probably come from the heterogeneity of the copolymerization in a 10 x 10-mm cell.

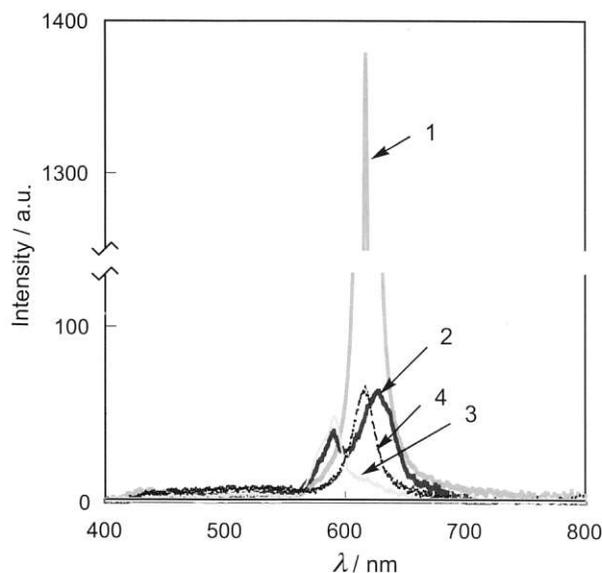


Fig. 2 Reflection spectra of immobilized colloidal crystals of PMMA/SiO<sub>2</sub> in acetonitrile (1) and in the front side (2), cross section (3) and rear side (4) of the gel formed by the polymerization of MMA and EDM in a 10-mm cell

Thus, we tried the immobilization of the colloidal crystals with gelation employing a 2-mm-thickness cell. The polymerization was carried out in a suspension containing PMMA/SiO<sub>2</sub> in the range from  $\phi = 0.090$  to  $\phi = 0.112$ , 2.12 – 2.27 mol L<sup>-1</sup> MMA, 0.28 – 0.32 mol L<sup>-1</sup> EDM and 0.006 – 0.044 mol L<sup>-1</sup> AIBN in CH<sub>3</sub>CN at 25°C. The brilliance based on Bragg reflection was observed in the resulting gel. The reflection spectra of the resulting gel at  $\phi = 0.090$  were shown in Figure 3. In this case, reduction of AIBN and the volume fraction of PMMA/SiO<sub>2</sub> in the polymerization made the reflection peak sharp and high. The spaces between neighboring particles in a front and rear side of the gel were 273 and 274 nm, respectively, which were mostly same as that, 274 nm, before the polymerization. Also, the average size of single crystals was 11.0 and 3.8  $\mu\text{m}$  in the gel at the front and rear side respectively, which were smaller than that of 15.2  $\mu\text{m}$  before the polymerization. Therefore, this result suggests that slow polymerization employing a 2-mm cell is favorable for maintaining particle array. However, the size of immobilized crystals in the gel seemed to be relatively small to apply to the photonic crystals. On the other hand, employment of a 1-mm-thickness cell resulted in the formation of the gel more distorted crystals than those formed using the 2-mm cell. Probably, the destruction of the structure arises from

the contraction in volume in the polymerization system, cannot be compensated in small volume of the 1-mm cell.

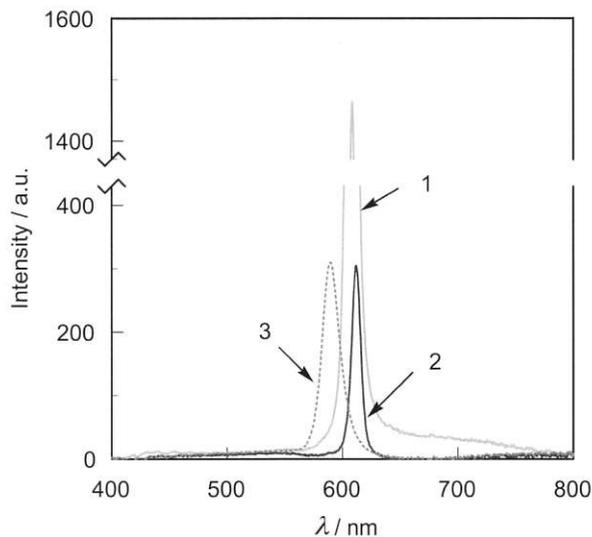


Fig. 3 Reflection spectra of immobilized colloidal crystals of PMMA/SiO<sub>2</sub> in acetonitrile (1) and in front side (2) and rear side (3) of PMMA gel formed by the polymerization of MMA and EDM in a 2-mm cell

In Figure 4, a TEM image of dried gel containing the particle was shown. The image exhibited the cross linking during the copolymerization takes place along with the penetration into the space among the particles.

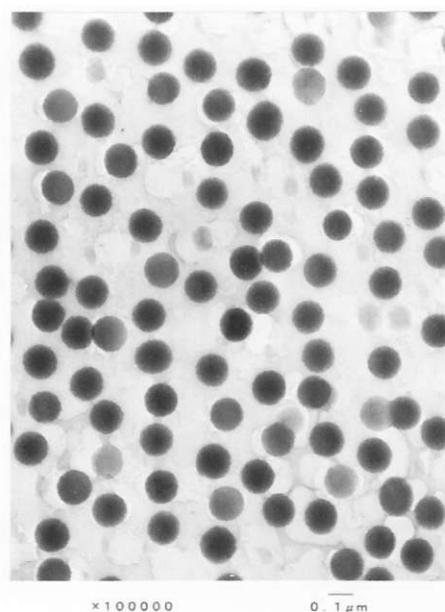


Fig. 4 A TEM image of immobilized colloidal crystals of PMMA/SiO<sub>2</sub> in PMMA gel

## 4. CONCLUSION

In conclusion, the immobilization of particle array in organogels was achieved by the copolymerization of MMA and EDM in acetonitrile suspension containing colloidal crystals of PMMA/SiO<sub>2</sub>. Studies of formation of large colloidal crystals in organic solvent and immobilization in polymer gel are now in progress.

This work is supported by Grant-in-Aid for Scientific Research (No. 14350499) from Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

## REFERENCES

- [1] D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, L. K. Cotter, and B. J. Ackerson, *J. Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1733 (1986).

- [2] P. N. Pusey and W. van Megen, *Nature*, **320**, 340 (1986).  
[3] T. Okubo, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 281 (1988).  
[4] M. J. Stevens, M. L. Falk, M. O. Robins, *J. Chem. Phys.*, **104**, 5209 (1990).  
[5] T. Okubo, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 481 (1993).  
[6] K. Yoshinaga, M. Chiyoda, A. Yoneda, H. Nishida, and M. Komatsu, *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 479 (1999).  
[7] K. Yoshinaga, M. Chiyoda, H. Ishiki, and T. Okubo, *Colloid Surf. A*, **204**, 285 (2002).  
[8] W. H. Zubrzycki, H. Hou, and A. Alleman, *Nature*, **407**, 983 (2000).  
[9] A. Chutinan and S. Noda, *Phys. Rev. B.*, **62**, 4488 (2000).  
[10] K. Yoshinaga, R. Horie, F. Saigoh, T. Kito, N. Enomoto, H. Nishida, and M. Komatsu, *Polym. Adv. Technol.*, **3**, 91 (1992).  
[11] K. Yoshinaga, Y. Tani, and Y. Tanaka, *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 85 (2002).

[付記]

発表誌 : Chemistry Letters, 32, 1082-1083 (2003)



今田 三樹子

Mikiko KONTA  
2002年入社  
R&Dセンター



武居 正史

Masafumi TAKESUE  
1990年入社  
R&Dセンター

特許・実用新案登録一覧  
(2003.10. ~ 2004. 9.)

(日本特許)

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 H05-14556[H05/02/01] 開 H06-228062[H06/08/16] 登 3515138[2004/01/23]	稲田 宏 城田 靖彦 樋口 章二 大西 克平 野村 理行	<p>&lt;名称&gt; トリ (p-ターフェニル-4-イル) アミン</p> <p>&lt;要約&gt; 常温でアモルファス状態を保持することができ、かくして、それ自体で薄膜化することができ、光電変換素子、サーモクロミック素子、光メモリー素子等として有用な新規化合物を提供する。</p>
願 H05-250867[H05/10/06] 開 H07-103308[H07/04/18] 登 3485604[2003/10/24]	宮田 博文 赤星 吉浩 池田英一郎 古川 豊	<p>&lt;名称&gt; 車両の動力システム</p> <p>&lt;要約&gt; 変速プリー機構及び差動ギヤ機構を組み合わせてなる無段変速装置に対し、ニュートラル状態を安定して維持できるようにする。</p>
願 H05-280054[H05/10/12] 開 H07-110617[H07/04/25] 登 3485607[2003/10/24]	迫 康浩	<p>&lt;名称&gt; 帯電ローラ</p> <p>&lt;要約&gt; 官能基数が2.0から3.0で、平均分子量が1000から3000のポリオールの第一成分と、ポリオールの第二成分とをブレンドし、OH官能基モル比で、第一成分/第二成分=90/10から10/90とされたブレンドポリオールと、該ブレンドポリオールとイソシアネートとをNCO/OH=0.9から1.2のモル比で反応させてなるエラストマを主弾性層として成形されて構成される。</p>
願 H06-84174[H06/03/29] 開 H07-266463[H07/10/17] 登 3525264[2004/02/27]	三木 隆司 濱田 和宏	<p>&lt;名称&gt; クリーニングブレードの製造方法</p> <p>&lt;要約&gt; 支持部材に弾性体ブレードを接着してなるクリーニングブレードを脂肪族炭化水素系洗浄剤で洗浄し該洗浄剤が乾燥する前に前記ポリウレタン製のブレードにフッ素樹脂系微粉末を圧着塗布する。</p>
願 H06-134548[H06/06/16] 開 H07-69416[H07/03/14] 登 3588480[2004/08/20]	長谷部兼輝 萩原 敏康 青木 聡	<p>&lt;名称&gt; 硬貨搬送ベルト</p> <p>&lt;要約&gt; 硬貨搬送用ベルトとして用いられる特に小ピッチのタイミングベルトの強度をなんら低下させることなく、そのベルト歯部側面に硬貨搬送用の係止板を簡単な構造で確実に取り付ける。</p>
願 H06-228795[H06/08/29] 開 H08-66626[H08/03/12] 登 3578360[2004/07/23]	泉 央 谷口登志治	<p>&lt;名称&gt; 攪拌装置</p> <p>&lt;要約&gt; 一つの円板について周方向に沿って略等間隔で外周縁から中心近傍に向け複数の切り込みを設けその切り込みのうち円板の回転方向に対し後側を槽底方向に折り曲げた攪拌翼と上記攪拌翼による回転体の下面の形状に対抗する形状を槽底に有する攪拌槽とを装備する。</p>
願 H06-327917[H06/12/28] 開 H08-184092[H08/07/16] 登 3525268[2004/02/27]	森岡 郁 伊藤 健一	<p>&lt;名称&gt; 暗渠の継手</p> <p>&lt;要約&gt; 断面略U字状の可とう部材のU字の凸部を暗渠の外側に向けている。可とう部材の両端から延設した両取付部分を暗渠内周面に沿って設置し、取付部分の一方の上面に固定した固定板と可とう部材内面に沿うように配した可動板をヒンジ継ぎ手部を介して接続している。固定板が可動板に対面する部分にはほぼ水平方向に突起部を形成している。</p>

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 H06-294679[H06/11/29] 開 H08-152033[H08/06/11] 登 3554754[2004/05/21]	和田 法明 内山 吉隆	<p>〈名称〉 摩擦材の使用方法及びこれに用いる摩擦材及び摩擦装置</p> <p>〈要約〉 摩擦材はゴム基材となるゴム容量に対し短繊維が2から8容量部配合してなる。短繊維をゴム基材の表面に対して略直交する方向に配向させると共に摩擦材の短繊維を30<math>\mu\text{m}</math>以上起毛させる。摩擦材は、相手材に摩擦接着させて用いるもので、そのとき、摩擦材と相手材との摩擦界面での接着圧力が1MPa以下で、かつ摩擦速度が10<sup>-1</sup>cm/secから100<sup>2</sup>cm/secの範囲である。</p>
願 H07-57724[H07/03/16] 開 H08-253603[H08/10/01] 登 3533505[2004/03/19]	佐藤 裕喜 中野 礼吉	<p>〈名称〉 真空成形用塩化ビニル系樹脂フィルム及び真空成形方法</p> <p>〈要約〉 ポリ塩化ビニル100重量部に対し、可塑剤0-35重量部と粒径6-12<math>\mu\text{m}</math>、平均長さ0.2-1.0mmのガラス短繊維0.5-30重量部を含みクラッシュペルグ柔軟温度が45<math>^{\circ}\text{C}</math>以上であることを特徴とする。また、本発明による真空成形にて貼り合わせる真空成形方法において、上記ガラス短繊維を含む塩化ビニル系樹脂フィルムを用いることを特徴とする。</p>
願 H07-125759[H07/04/25] 開 H08-297409[H08/11/12] 登 3485675[2003/10/24]	吉田 裕彦	<p>〈名称〉 電子写真装置用弾性ロール</p> <p>〈要約〉 金属製素シャフト外周に形成された可とう性弾性体層の外周上にシアノアクリレート塗布硬化させた樹脂層を設けて構成される。</p>
願 H07-153576[H07/06/20] 開 H09-1718[H09/01/07] 登 3513629[2004/01/23]	石橋 正和 中野 礼吉	<p>〈名称〉 転写用フィルム</p> <p>〈要約〉 ベースフィルムの上に絵柄が印刷された転写層が重ねられた転写用フィルムであり、ベースフィルムがポリ塩化ビニル100重量部に、メチルメタクリレート-アクリル酸アルキル共重合体、<math>\alpha</math>-メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体又はメチルメタクリレート-マレイミド共重合体3-30重量部、上記メチルメタクリレート-アクリル酸アルキル重合体とは構造式の異なるメチルメタクリレート-アクリル酸アルキル重合体5-30重量部、及び可塑剤20重量部以下を配合する。</p>
願 H07-177165[H07/07/13] 開 H09-26008[H09/01/28] 登 3513631[2004/01/23]	宮田 博文 西川真一郎	<p>〈名称〉 プーリ式変速機</p> <p>〈要約〉 プーリのベルト入口側にあるカムチップとカム本体との間にシムを介在し、そのカム面のカム本体からの高さをベルト出口側カムチップのカム面よりも高くし、ベルト入口側押圧部の荷重分担率を出口側押圧部よりも大きくする。</p>
願 H07-225742[H07/08/09] 開 H09-52233[H09/02/25] 登 3551335[2004/05/14]	坂本 修	<p>〈名称〉 無端ゴムベルトの加硫装置と加硫方法</p> <p>〈要約〉 無端のゴムベルト成形体の着脱作業が容易であり、多品種に及ぶ無端のゴムベルトを少量生産するのに好適で、製造工程の自動化が容易に図れ、構造が簡単で小型化が図れ、大サイズだけでなく小サイズのゴムベルト成形体についても連続的な加硫が可能な加硫装置を提供する。</p>
願 H07-225743[H07/08/09] 開 H09-52234[H09/02/25] 登 3551336[2004/05/14]	坂本 修	<p>〈名称〉 無端ベルトの加硫装置と加硫方法</p> <p>〈要約〉 無端のゴムベルト成形体の着脱作業が不要であり、多品種に及ぶ無端ゴムベルトを少量生産するのに好適で、しかも製造工程の自動化が容易に図れベルト製品のサイズに関係なく各種サイズのゴムベルト成形体の加硫ができる加硫装置を提供する。</p>
願 H07-301929[H07/10/25] 開 H09-120196[H09/05/06] 登 3513635[2004/01/23]	迫 康浩	<p>〈名称〉 電子写真装置用弾性ローラー</p> <p>〈要約〉 略回転軸の外周に導電弾性層が積層され、更にその外周に表面層が同心に積層されて形成された電子写真装置用弾性ローラーにおいて、少なくとも前記表面層が、鉛筆硬度B-6Hの硬化後被膜硬度を有する樹脂をコーティングさせたものである電子写真装置用弾性ローラー。</p>

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 H07-313649[H07/11/06] 開 H09-124464[H09/05/13] 登 3485701[2003/10/24]	平島 信親 藤井 公博 田中 一雄 居川 和也	<p>〈名称〉皮膚貼付用シート</p> <p>〈要約〉アクリルースチレン-アクリロニトリル樹脂よりなる厚さ20～150<math>\mu</math>mのフィルムに、厚さ1.0～10<math>\mu</math>mのポリエチレンテレフタレートフィルムが接着されて基材シートが形成され、前記基材シートのポリエチレンテレフタレートフィルム側に、粘着剤層が形成されてなる皮膚貼付用シート。</p>
願 H07-313648[H07/11/06] 開 H09-122221[H09/05/13] 登 3525272[2004/02/27]	平島 信親 藤井 公博 田中 一雄 居川 和也	<p>〈名称〉皮膚貼付用シート</p> <p>〈要約〉基材シートと粘着剤層とからなる皮膚貼付用シートにおいて、前記基材シートが、アクリルースチレン-アクリロニトリル樹脂を有する皮膚貼付用シート。</p>
願 H07-344858[H07/12/05] 開 H09-96996[H09/04/08] 登 3533510[2004/03/19]	畑 克彦 松岡 宏 迫 康浩	<p>〈名称〉電子写真装置用ブレード体</p> <p>〈要約〉ブレード部材と支持部材とを接合してなり、相手材と当接して用いられる電子写真装置用ブレード体において、前記ブレード部材が、ポリウレタンエラストーからなるものであり、その少なくとも当接部が紫外線照射されたものである電子写真装置用ブレード体。</p>
願 H07-339008[H07/12/26] 開 H09-175619[H09/07/08] 登 3565377[2004/06/18]	伊藤 健一	<p>〈名称〉コンベヤベルトのキャリヤガイド</p> <p>〈要約〉直方体状の衝撃緩衝板の上面にベルト摺接板を固着したベルト支持板をコンベヤベルトの下側にその長さ方向と平行に配設する。コンベヤベルトの長さ方向に沿って所定間隔で配置されている支柱上端部に凹部を形成し、衝撃緩衝板の両側面にコンベヤベルトの長さ方向に沿って横溝を形成し、横溝に沿って移動可能な支持部材を支柱状端部の凹部で支持する。</p>
願 H08-10729[H08/01/25] 開 H09-204130[H09/08/05] 登 3533511[2004/03/19]	山本 文也 堀内 三生	<p>〈名称〉電子写真装置用ブレードの製造方法</p> <p>〈要約〉円筒状シートを、その内径より大きい外径を有する円筒状支持体に嵌装し、円筒状支持体を所定の速度で回転させながら円筒状シートの外周端部近傍に刃物を切り込ませて、その刃物を円筒状支持体の軸線と平行に、その円筒状支持体の一回転につきブレード部材の幅に相当する距離を移動させて、円筒状シートを連続する帯状シートに裁断した後にその帯状シートを所定長さ毎に裁断する。</p>
願 H08-40772[H08/02/02] 開 H09-212058[H09/08/15] 登 3550606[2004/05/14]	畑 克彦 長谷川 誠	<p>〈名称〉電子写真装置用クリーニングブレード</p> <p>〈要約〉感光体表面を清掃するポリウレタン弾性体からなるブレード部材と剛性支持部材とからなるクリーニングブレードにおいて、a. ポリウレタン弾性体構成用のポリオールが室温で液状であり、b. ポリウレタン弾性体を構成するイソシアネートが4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであり、c. ポリウレタン弾性体が特定のジアザシクロアミン塩の存在下に硬化させたもの。</p>

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 H08-40773[H08/02/02] 開 H09-212059[H09/08/15] 登 3593203[2004/09/03]	畑 克彦 長谷川 誠	<p>〈名称〉電子写真装置用クリーニングブレード</p> <p>〈要約〉感光体表面を清掃するポリウレタン弾性体からなるブレード部材と剛性支持部材とからなるクリーニングブレードにおいて、a. ポリウレタン弾性体構成用のポリオールがポリエチレンブチレンアジペート又は/及びポリエチレンアジートとポリブチレンアジペートから成り且つポリオールを構成するグリコール中のブチレングリコールの含有率が30～80モル%以上、b. ポリウレタン弾性体を構成するイソシアナートが、ジフェニルメタンジイソシアネートであり、c. ポリウレタン弾性体が特定のジアザシクロアミン塩の存在下に硬化させたものであることを特徴とする。</p>
願 H09-229724[H09/08/26] 開 H11-63024[H11/03/05] 登 3587427[2004/08/20]	宮田 博文	<p>〈名称〉一方向クラッチ</p> <p>〈要約〉第1回転部材の断面円形状の摩擦面と、第2回転部材の断面円弧状の摩擦面との間に平ベルトを巻き掛け、両回転部材の相対回転方向に応じてトルク伝達の断接を行う一方向クラッチを得るに当たり、過度の入力トルクに対し平ベルトの滑りをコントロールして略一定のトルクのみを出力したり出力自体を停止できるようにする。</p>
願 H11-312427[H11/11/02] 開 2001-131365[2001/05/15] 登 3578393[2004/07/23]	内藤 寛樹 山口 勝也 阿部 房男	<p>〈名称〉カレンダー成形用ポリオレフィン樹脂組成物とそれより得られるフィルム</p> <p>〈要約〉カレンダー成形用ポリオレフィン樹脂組成物は、ポリプロピレン成分とエチレン-ポリプロピレン共重合体とを有するブロック又はグラフト共重合体と、場合によっては、エチレンブチレンランダム共重合体とからなり、ツインキャピラリーレオメーターにて温度180℃において剪断速度を10000(1/秒)としたときの伸長粘度が2012～74650pA・sの範囲にあり、ダイスウェル比が1.0～2.2の範囲にあり、キャピラリーレオメーターにて温度180℃において引取り速度を5m/分以上としたときの溶融張力が1gf以上であることを特徴とする。</p>
願 H11-312429[H11/11/02] 開 2001-131383[2001/05/15] 登 3525289[2004/02/27]	山口 勝也 七宝 邦夫 内藤 寛樹	<p>〈名称〉カレンダー成形用ポリオレフィン樹脂組成物とこれより得られるフィルム</p> <p>〈要約〉カレンダー成形用ポリオレフィン樹脂組成物は、(A) 0.1～3g/10分の範囲のメルトフローレートを有し、少なくともポリプロピレン成分とエチレン-プロピレン共重合体成分とを有するブロック又はグラフト共重合体100重量部と、(B) (a) 7～30g/10分の範囲のメルトフローレートを有し、少なくともポリプロピレン成分とエチレン-プロピレン共重合体とを有するブロック又はグラフト重合体10～150重量部、(b) 1～150g/分の範囲のメルトフローレートを有し、-40℃～-60℃の範囲のガラス転移温度を有するポリエチレン-エチレンブチレンランダム共重合体-ポリエチレントリブロック共重合体5～30重量部、及び(c) 1～10/分の範囲のメルトフローレートを有するエチレンブチレンランダム共重合体5～30重量部から選ばれる少なくとも1種とからなる。</p>
願 2000-118557[2000/04/14] 開 2001-3991[2001/01/09] 登 3527968[2004/03/05]	藤本 浩 藤原 勝良	<p>〈名称〉伝動ベルト及びその製造方法</p> <p>〈要約〉圧縮ゴム層と接着ゴム層とが加硫接着されており、上記接着ゴム層内にポリエステル繊維からなる心線が埋設されている伝動ベルトにおいて、上記接着ゴム層と圧縮ゴム層が共にエチレン-<math>\alpha</math>-オレフィン-ジエンゴム配合物の加硫物からなると共に、上記心線がレゾルシン-ホルマリン-ラテックス接着剤組成物にて接着処理されて、上記接着ゴム層内に接着されて埋設されており、ここに、上記レゾルシン-ホルマリン-ラテックス接着剤組成物中のラテックスの固形分の50～100重量部%がクロロスルホン化ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。</p>

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2000-127680[2000/04/24] 開 2001-302866[2001/10/31] 登 3513652[2004/01/23]	松本 真哉 阿部 房男	<名称> 粘着シート用基材フィルムとその製造方法 <要約> 粘着シート用基材フィルムは、塩化ビニル系重合体 100 重量部に対して、数平均分子量が 150～3000 の範囲のポリエステル系可塑剤 40～70 重量部と、分子量 800～3000 の有機亜リン酸エステル安定剤 0.1～10 重量部と脂肪酸カルシウム、脂肪酸亜鉛及び脂肪酸バリウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属石ケン 0.5～2.5 重量部とハイドロタルサイト 0.1～1.0 重量部とからなり、本発明による粘着シート用基材フィルムの製造方法は、上記樹脂組成物をカレンダー加工にてフィルムにすることを特徴とする。
願 2000-129355[2000/04/28] 開 2001-310808[2001/11/06] 登 3513653[2004/01/23]	伊藤 健一	<名称> ライナー装置 <要約> 搬送物の衝突からシュートを保護するライナー装置であって、帯状のゴムベルトを供給側から回収側へと移送可能な移送装置を備え、前記ゴムベルトが、前記ゴムベルトの移送経路に於いて、前記シュートの内壁面のうち少なくとも搬送物の衝突面に面して配置されているライナー装置を提供する。
願 2000-166976[2000/06/05] 開 2001-348855[2001/12/21] 登 3513810[2004/01/23]	伊藤 健一	<名称> ゴム製袋体 <要約> 流体が給排されるスリット状の非接着帯域を有する帯状のゴム層と、前記ゴム層を囲繞する補強帆布とを備え、前記ゴム層の外表面であって、少なくとも前記非接着帯域の端部に対応した位置において、補助シートが接着されているゴム製袋体。
願 2000-250787[2000/08/22] 開 2002- 62129[2002/02/28] 登 3485871[2003/10/24]	丸山 秀一	<名称> ベルト測定装置 <要約> 張力帯を下接触子の上端部に掛止し、両側 1 対のフリッパにより張力帯の外周を交互に押圧して、該張力帯を長さ方向において僅かに変位させつつ上接触子を下降移動させ、下接触子の上端部及び上接触子の下端部で張力帯の内溝及び外溝を探りつつ各溝内に係入させるようにする。
願 2000-281473[2000/09/18] 開 2001-226646[2001/08/21] 登 3561722[2004/06/11]	林 亨 高田 典男	<名称> 織マークの熱圧着方法及びそれに用いられる耐熱粘着レイアウトシート <要約> ヒートカット機にヒートベン温度以上の耐熱性のあるポリイミド樹脂から成る透明又は半透明な耐熱性シート上に粘着剤を積層してなる耐熱粘着レイアウトシートを設け、その上に織マークを載置固定して直接ヒートカット機でヒートカットを行い、そのヒートカット後にマーク形状の織マークを耐熱粘着レイアウトシートに固定したまま、ホットメルト接着剤によりユニフォームに熱圧着し、その後に耐熱粘着レイアウトシートを剥がす。
願 2000-316491[2000/10/17] 開 2002-120300[2002/04/23] 登 3543217[2004/04/16]	金田 真明	<名称> ベストスラブ成形装置 <要約> 予めコグスリーブに対する各コグフランジの周方向の位置合せを行っておき、ローダの保持ヘッドに上コグフランジを一体に設けるとともに、コグスリーブ内に下コグフランジを配置しておき、搬入された円筒金型のコグスリーブに対する周方向の位置合わせのみを行うようにすることで、ローダの保持ヘッドにより円筒金型を保持してコグスリーブ内に上方から押し込むことにより、円筒金型及びコグスリーブ間に各コグフランジが自動的に介装されるようにする。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2000-335854[2000/11/02] 開 2002-139911[2002/05/17] 登 3539682[2004/04/02]	見方 康範 泉 央	<p>&lt;名称&gt; 導電性ローラおよびその製造方法</p> <p>&lt;要約&gt; 導電性の軸体の外周面上に、エポキソクロヒドリンゴムを基材とする導電弾性層を設け、さらに導電弾性層の外周面上に抵抗調整層を設け、かつ抵抗調整層は、少なくとも親水性樹脂から成る内層と疎水性樹脂から成る外層との多層構造として導電性ローラを構成する。</p>
願 2000-355987[2000/11/22] 開 2002-60044[2002/02/26] 登 3587377[2004/08/20]	清友 達志 吉永 英作	<p>&lt;名称&gt; 粉体攪拌・搬送用スクリュー</p> <p>&lt;要約&gt; 螺旋状の羽根部とこの羽根部の少なくとも一方の端部から延出した軸部とを備える粉体攪拌・搬送用スクリューであって、ウイスカ形態の補強充填剤を10質量%以上50質量%以下含有する樹脂組成物で一体成形した。</p>
願 2000-396128[2000/12/26] 開 2002-194203[2002/07/10] 登 3541369[2004/04/09]	永見 晴資 河村 論	<p>&lt;名称&gt; 導電性ゴム材料電子写真用導電性部材の製造方法</p> <p>&lt;要約&gt; エポキソクロヒドリンとエチレンオキサイド及び、又はアルグリシジルエーテルとを共重合してなる導電性ゴム100重量部、並びに、炭酸カルシウム30～150重量部からなる導電性ゴム材料であって、前記炭酸カルシウムは、前記導電性ゴム中に、最大粒径が30<math>\mu\text{m}</math>以下であり、平均粒径が1～8<math>\mu\text{m}</math>であり、かつ、粒径15<math>\mu\text{m}</math>以上の分散粒子の割合が10%以下である状態で分散している導電性ゴム材料。</p>
願 2001-196917[2001/06/28] 開 2003-12818[2003/01/15] 登 3496830[2003/11/28]	奥野 茂樹 野中 敬三 大野 公睦	<p>&lt;名称&gt; 高負荷伝動用Vベルト</p> <p>&lt;要約&gt; 伝動ベルトの摩擦力作用部位に設けられるベルト用帆布を、分子量100万以上のポリエチレン粉末と架橋剤としての有機過酸化物とが混合された未架橋水素添加ニトリルゴム組成物を溶剤に溶解させたゴム処理液へ浸漬処理が施されたものとする。</p>
願 2001-258718[2001/08/28] 開 2003-063157[2003/03/05] 登 3536110[2004/03/26]	谷口 仁 林 亨	<p>&lt;名称&gt; 熱転写プリント用マーキングシート</p> <p>&lt;要約&gt; マーキングシートは、80<math>^{\circ}\text{C}</math>以上、150<math>^{\circ}\text{C}</math>以下の範囲内の軟化温度を有するポリウレタン樹脂を主成分とする基材層裏面にホットメルト用の接着剤からなるホットメルト用接着剤が積層された構成を有し、上記基材層の表面に熱転写プリントを施すことにより任意の色彩表示が可能となっている。又、上記基材層の軟化温度は、上記ホットメルト用の接着剤の流動開始温度よりも高く設定される。</p>
願 2001-23373[2001/01/31] 開 2002-231404[2002/08/16] 登 3554738[2004/05/21]	堤 幹夫 津村 稔 百田 均	<p>&lt;名称&gt; ロータリジョイント</p> <p>&lt;要約&gt; 固定体の軸心と同心状にかつ軸方向に並んで配置された6枚のリンク板状の固定側電極のうち、軸方向に隣り合う対の電極間に固定側絶縁シートを介して積層配置して固定側電極積層体を設ける一方、回転体の軸心と同心状にかつ軸方向に並んで配置された6枚のリンク板状の回転側電極のうち、軸方向に隣り合う対の電極間に回転側絶縁シートを介して積層配置して回転側電極積層体を設け、固定側及び回転側電極積層体を軸方向端部の固定側電極間に軸方向に交互に並んで配置し、端部の固定側電極と軸方向に対向する回転側電極積層体の電極との間、及び軸方向に隣り合う固定側及び回転側電極積層体の両電極簡易転動により両電極間で電気信号を授受する複数の転動体を配設し、固定側及び回転側絶縁シートの端部を、固定側及び回転側電極よりもその径方向にそれぞれ突出する。</p>

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2001-347215[2001/11/13] 開 2003-145560[2003/05/20] 登 3593330[2004/09/03]	阿部 勇喜 岩崎 成彰	<名称> 機能性樹脂構造体およびその製造方法 <要約> 充填材と樹脂材料とを混合して金型に流し込み、該樹脂材料が一次硬化した状態で、異なる充填材と樹脂材料とを混合して流し込み、双方の樹脂材料を化学的に結合されてなることを特徴とする機能性樹脂構造体、あるいは、加熱された円筒形状の金型を回転させて、その内側に流し込んだ樹脂材料を硬化させてなる機能性樹脂構造体であって、前記樹脂材料に充填材を混合し、該充填材を前記金型の回転によって金型の半径方向に傾斜分布させてなることを特徴とする機能性樹脂構造体。
願 2002-36759[2002/02/14] 開 2003-241693[2003/08/29] 登 3589454[2004/08/27]	佐藤 裕喜 宮本 浩昭	<名称> 電飾看板用インクジェットプリント材、電飾看板用インクジェットプリント板及び電飾看板 <要約> インクジェットプリンタによってプリントされ背面から光が当てられる電飾看板用インクジェットプリント材であって、インクジェットプリンタによってプリントが施される水性インク吸収層表面層及び水性インク吸収層中間層、支持体層、粘着剤層、並びに粘着剤と剥離が可能な離型フィルム層を有し、JIS K 7105に準拠して測定された全光線透過率が8～60%である電飾看板用インクジェットプリント材。

## スクリーン印刷の微細化、極薄膜化ニーズに応える 「バンコランスキージ」の紹介

(担当：バンコラン部)

### (はじめに)

バンコラン部では、スクリーン印刷の各種用途に対応できるスキージの品揃えを進めてまいりましたが、今回、IT分野、FPD分野等における微細化、極薄膜化ニーズに応える新規スキージをラインアップいたしました。

### (従来のスキージ)

1. 材質  
スキージに要求される耐磨耗性、耐溶剤性に関する品揃えについて、表1をご参照ください。
2. 形状  
表2のような平スキージ、剣スキージ、角スキージを製作しております。

### (新製品のラインアップ)

1. 二層スキージ  
硬度の高いポリウレタンを積層することにより、使用エッジの柔軟性は維持しつつ、スキージ剛性(腰の強さ)を上げることができます。硬度の組み合わせとして、60-90(JISA)、60-80、70-90が可能です。また、材質としては、耐溶剤性(Bタイプ)、超耐溶剤性(Uタイプ)があります。図1に剛性の変化、図2にサンプル写真を示しました。
2. 樹脂板複合スキージ  
9または9.5mm厚の平スキージの中央部に2mm厚のガラスエポキシ積層板をサンドイッチすることにより、剛性を上げるとともに、印刷回数におけるアタック角度の変化を抑えることができ、印刷の繰り返し精度が向上いたします。図3に概略図を記載いたします。
3. 静電防止スキージ  
スクリーン印刷において、スキージとインク、スクリーンメッシュとの摩擦で発生する静電気は、ペースト状インクの飛び散りを引き起こし、印刷欠陥、ムラ、ニジミ等、印刷不良の原因となります。  
静電防止スキージは、超耐溶剤性(Uタイプ)スキージをベースに、耐溶剤性、高物性はそのままに、電気抵抗値を $10^2-3M\Omega$ まで下げることにより、発生した静電気をスキージとホルダーを通じて、系外に放出することが可能となります。従来スキージと静電防止スキージの物性比較については、表3をご参照ください。
4. 大型FPD向けスキージ  
フラットパネルディスプレイ分野におけるスクリーン印刷では、大画面化、多面印刷化に対応すべく、印刷機、スクリーン版が大型化し、スキージにおいても、長尺のスキージが要求されております。また、一回に印刷されるペーストの量も増加し、広幅、肉厚化が必要となっております。同用途に対応できるスキージとして、最大20mm厚×100mm幅×2700mm長さのスキージラインを新設、生産を開始致しました。  
下送り

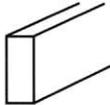
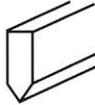
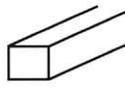
### (最後に)

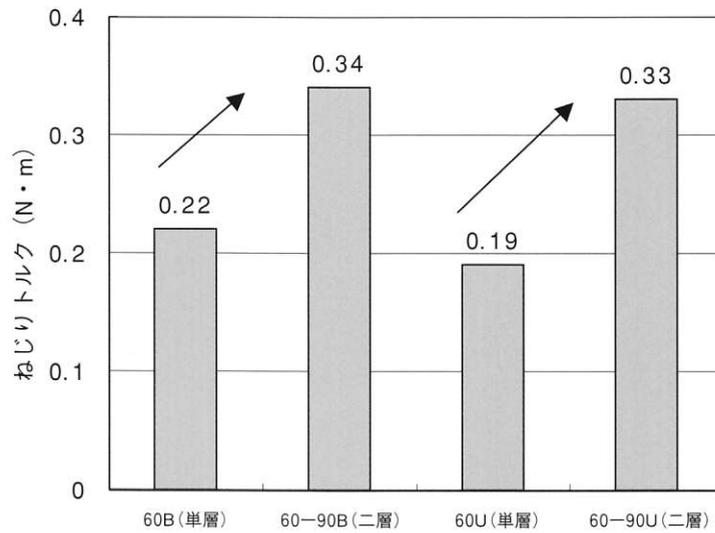
1. バンドー化学はスキージの専門メーカーとして各種用途に対応できる製品の豊富な品揃えを今後共行っていきたいと考えております。

表1 材質による分類

Aタイプ	耐摩耗性	ポリウレタン	機械的強度に優れるウレタンを使用。
Bタイプ	耐溶剤性		耐溶剤性に優れる。汎用グレード。
Uタイプ	超耐溶剤性		Bタイプの耐溶剤性を更に向上させたもの。
Sタイプ	耐極性溶剤	特殊ゴム	ウレタンで膨潤の大きい極性溶媒に対応。TAB印刷。

表2 形状による分類

	平スキー	剣スキー	角スキー
形状			



サイズ; 9×50×80mm  
ねじり角度; 30°

図1 二層スキーの剛性

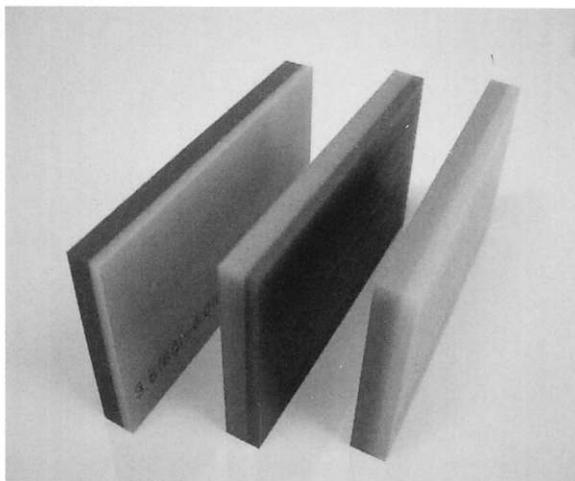


図2 二層スキーの写真

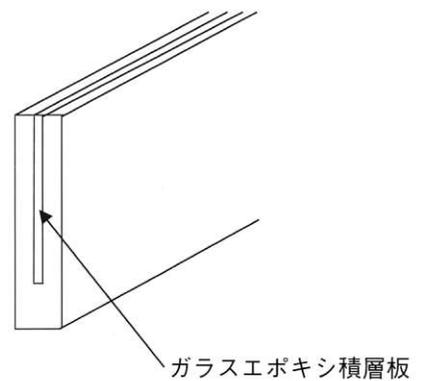


図3 樹脂板複合スキーの構造

表 3 静電防止スキージ物性

物性	単位	70U 静電防止	70U 通常品
表面抵抗率 (500V)	MΩ	137	31900
体積抵抗率 (500V)	MΩ・cm	167	29200
引張強度 TB	MPa	25	24
破断伸び EB	%	550	570
引裂強度 TR-B	N / mm	53	57
DIN 磨耗量	mm <sup>3</sup>	104	115
溶剤浸漬試験※			
ブチルカルビトールアセテート浸漬重量変化率	%	1.3	1.3
ブチルカルビトールアセテート浸漬硬度変化	°	-2	-2
メチルセロソルブ浸漬重量変化率	%	12.4	11.4
メチルセロソルブ浸漬硬度変化	°	-13	-12

※ サイズ ; 9.5 × 20 × 50mm

浸漬時間 ; 24 時間

## 環境に優しく、高画質を発現するサインディスプレイ用インクジェットメディア「バンドーグランメッセ GM-PSP」の紹介

(担当：化成品事業部 技術生産部 開発グループ)

化成品事業部では、サインディスプレイなどの広告媒体として使用されるインクジェットメディアを製造、販売しております。

インクジェットプリンターに使用されるインクは、水性顔料インク、水性染料インク、溶剤系インクなどがありますが、サインディスプレイ業界では、画像の鮮明性、環境への優しさから水性顔料タイプのインクジェットプリンターが多く普及しております。被記録材であるメディアは水性インクでプリントされることから、プリント面に改質層を設けて、水性インクを吸収、定着することで画像を形成しています。

市場においては高発色、高画質化、耐久性など今までの要求に加えて、環境に優しい素材で構成されたメディアの要求が高まってきています。化成品事業部では、これらの要求に対応すべく、昨年度、環境対応型インクジェット合成紙メディア（商品名：バンドーグランメッセ GM-PSP）の販売を開始いたしました。ユーザーでの使用時における有機溶剤臭、VOC、廃棄処理時における環境負荷、さらに生産工場周辺の環境にも考慮した素材を使用しております。図1のように、表面改質層、粘着剤層には水分散型樹脂を適用することで、アルコール以外の有機溶剤を含まず、基材フィルム、セパレーターフィルム層にはポリオレフィン系樹脂からなる素材で構成されております。これらの特長から、GM-PSPはグリーン調達製品としても登録いたしました※。もちろんメディアとしての重要機能面（表1）においても優れた機能を実現できましたので、ここでご紹介させていただきます。

※PGMグリーン購入ネットワーク グリーン購入情報プラザ <http://gpn.jca.or.jp/> ホーム>部品・原材料>印刷関連

### ◀ 環境を考慮した製品設計 ▶

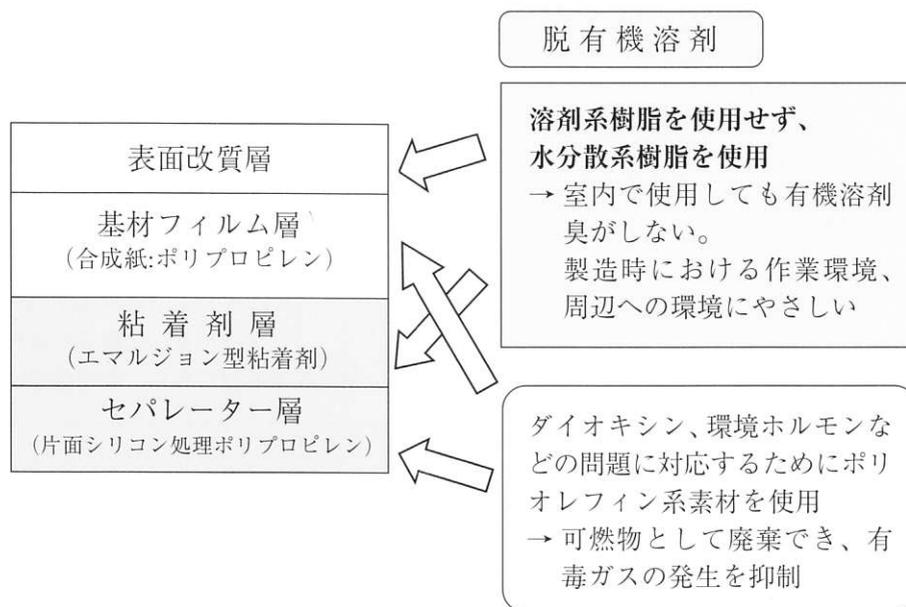


図1 GM-PSPの構造

表1 重要機能とGM-PSPの特長

使われ方	重要機能	GM-PSPの特長
インクジェット プリント加工	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ インク吸収力 (インク噴射量400%を吸収できる機能)</li> <li>・ 乾燥性</li> <li>・ 発色性 (デザインと同じ色の再現)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ インク吸収力に優れ、噴射されたインクを適正に吸収、定着します。 ⇒ 図2、図3</li> <li>・ インク中の顔料成分をろ過機能によって表面に残し、顔料のもつ彩度を発現できることから高発色、鮮明な画像が得られます。 ⇒ 図4</li> </ul>
オーバーラミネート加工	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 表面の平滑性</li> <li>・ オーバーラミネートフィルムとの接着強度</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 表面が平滑であることからオーバーラミネートフィルムとの密着性が良好で、プリント品の鮮明性をそのまま発現できます。</li> <li>・ オーバーラミネートフィルムと強固に接着し、耐水性、耐候性を付与します。</li> </ul>
基材への貼り合わせ加工	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 看板基材へ貼り合わせ時の粘着力</li> <li>・ 貼り直ししやすい粘着力</li> <li>・ 合成紙発泡層の破壊を抑える粘着力</li> <li>・ 隠蔽性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 従来の合成紙メディアでは、貼り直し加工時において発泡層の破壊が生じ、層間剥離した合成紙が基材に残る不具合が発生しましたが、粘着物性の最適化によって、発泡層の破壊を抑制しました。 合成紙層の断面写真 ⇒ 図5 粘着力(直後～経時) ⇒ 図6 合成紙発泡層の破壊比較 ⇒ 図7 (貼り直し加工のしやすさを比較)</li> </ul>
看板施工後 実使用	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 耐水性</li> <li>・ 耐候性</li> <li>・ 看板基材との接着強度 (経時粘着力、再剥離性)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 耐水性、耐候性に優れることから屋外で使用してもインクの流れ、変色などの著しい外観変化がありません。</li> </ul> <p>(テスト実績)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 弊社のオーバーラミネートフィルム(GM-OLM、GM-OLG、GM-POL)、エッジシールをした構成で屋外にて約1年間。 ※実績値であり、保証値ではありません。</li> </ul>

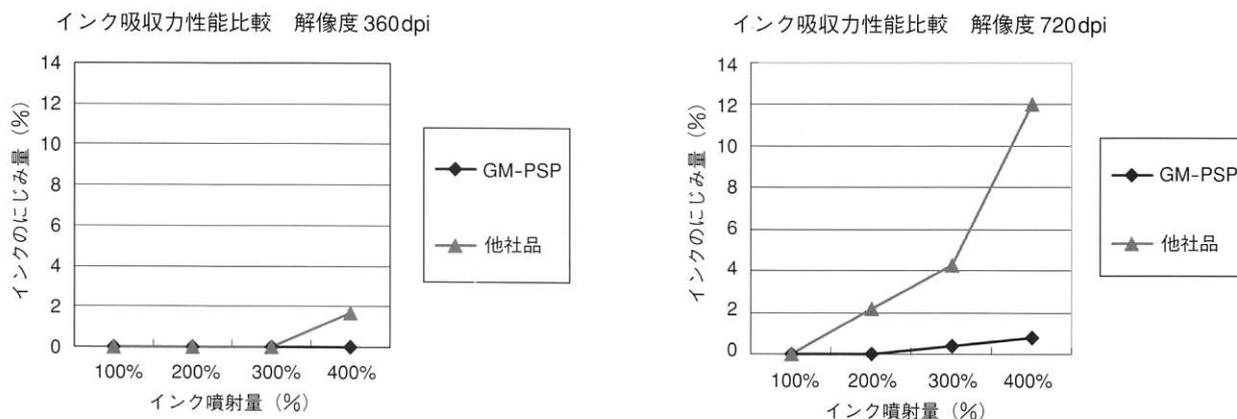


図2 インク吸収力の比較表

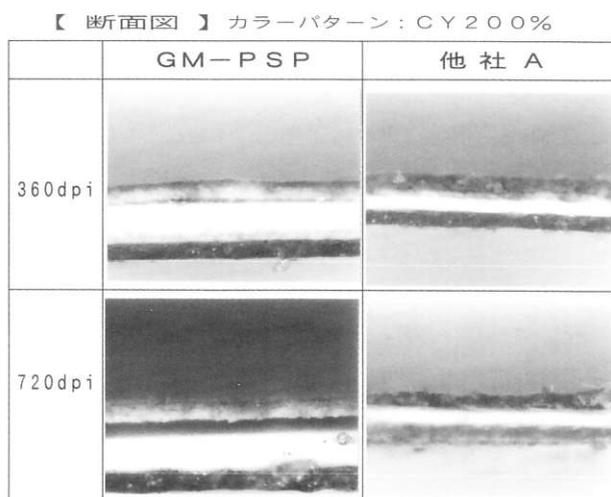


図3 プリント部分の断面写真

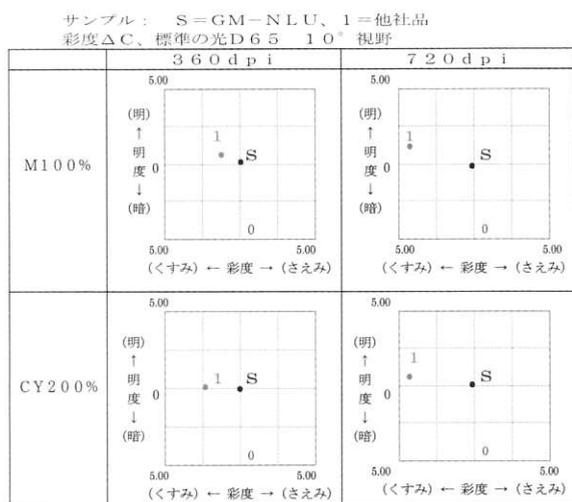


図4 発色性(彩度)の比較表

まず、GM-PSP 表面改質層の作画性に関する特長をご説明します。

インクジェットプリンターは高解像度になるほどインク噴射量が多くなり、リップソフトで噴射量の制御をしなければ720dpiでは360dpiの約2倍のインクを噴射することになります。よって、高解像度で高い発色性を好まれるユーザーは720dpiの設定で出力することが多く、デザインと同じ画質で作画できるメディアを要求します。

インク吸収力に関して、図2からGM-PSPは競争合他社品に比較してインクのにじみがなく、インク吸収力に優れているといえます。プリント時において表面改質層に必要な機能は、インクの吸水、膨潤、ろ過、定着機能ですが、この中でインク吸収力に関しては吸水、膨潤機能が必要です。GM-PSPは他社メディアに比べてこの機能が優れており、横方向にインクが滲むことなく、垂直方向にインクを吸収していることが検証できております。

発色性に関しては主としてろ過機能が必要ですが、図3に示す断面の拡大写真によると表面改質層の上層部のインク濃度が高くなっていることから、インク中の顔料成分を表面改質層の上層部分でろ過している働きが認められます。200、400%など複数インクでプリントしている部分は、上層部分が重ね合わせた色、中間層から下層部にかけてそれぞれのインクの色が独立して定着していることからプリンターから噴射されたそれぞれの色のインクを順次、適正に吸収、膨潤、ろ過しながらインクが定着していることがわかります(他社品はろ過機能が弱いため層全体がほぼ同一な色で定着している)。よって、発色性(彩度)に関しても図4に示す様に360、720dpiとも他社より高い発色性を有するという結果が得られております。

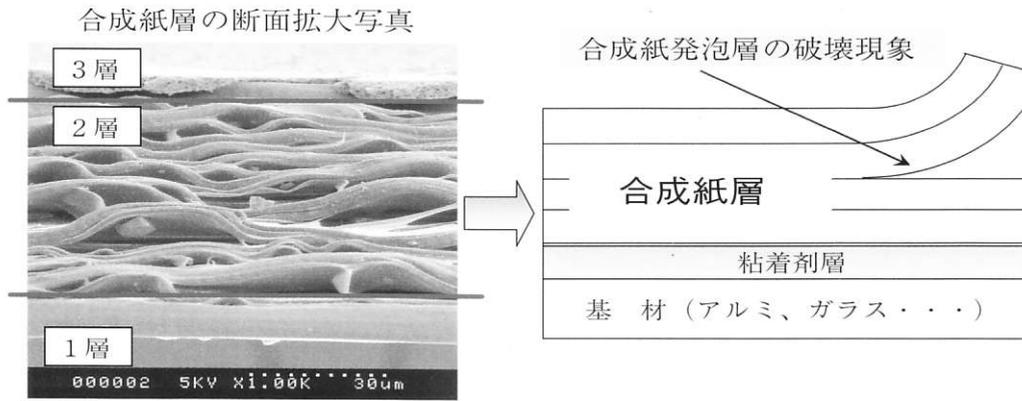


図5 合成紙の断面写真と発泡層の破壊現象

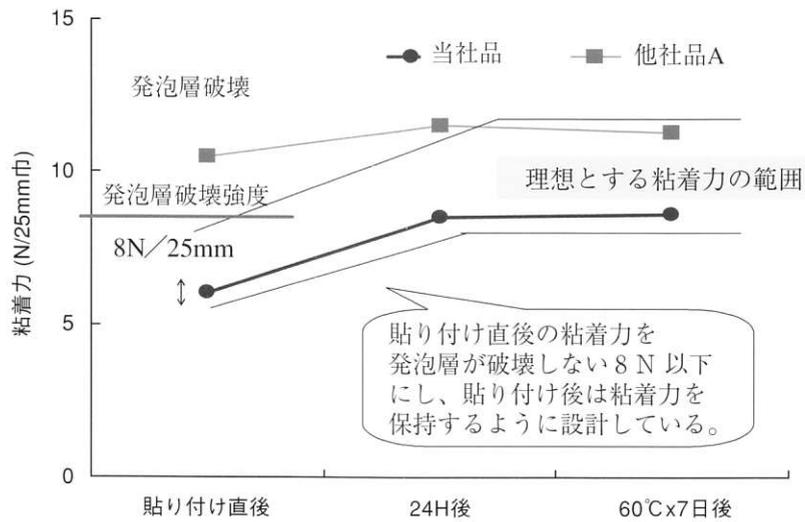


図6 PSP粘着力 (直後～経時)

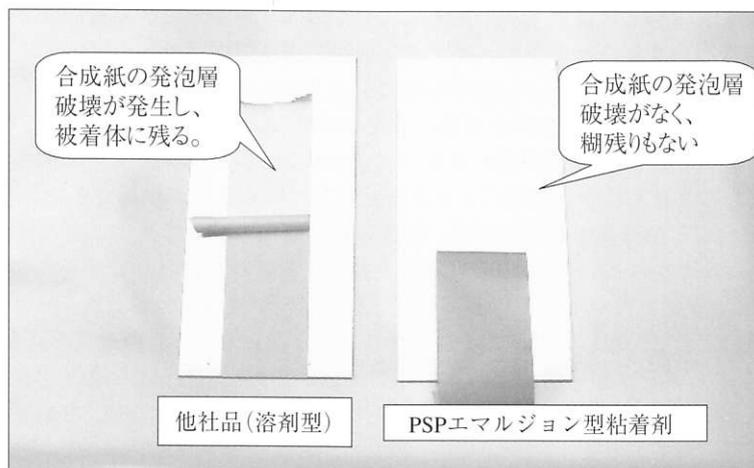


図7 貼り直し加工時の発泡層破壊比較

次にPSPの粘着剤層に関する特長をご説明します。

基材フィルム層である合成紙はプロピレン樹脂を主成分とし、その特性を生かしつつ天然の紙に似た風合い、外観を有する素材です。合成紙は図5に示す様な3層構造となっており、中間の発泡層で風合い、クッション性を紙ライクにしているのが特徴です。しかしながら、発泡層は空隙部分の容積が大きく、層間の接着面積が少ないために弱い力で破壊してしまう弱点があります。

市場においては、広告看板基材にプリントしたメディアを貼り付ける際、貼り直しをするとしばしば発泡層が破壊し、基材に破壊片が残ってしまう不具合が出ていました。そこで、貼り合わせ加工、貼り直し加工時において発泡層が破壊せず、経時とともに徐々に安定するような粘着特性を持たせるために理想とする粘着力の挙動範囲を見出しました。環境に優しい水分散型エマルジョン樹脂を使用して、粘着剤の配合、並びに構造面から理想の範囲に当てはめる検討を行った結果、図6に示す粘着力の挙動が得られております。発泡層の破壊比較においては、溶剤系粘着剤で形成された他社品は発泡層の破壊によって破壊片が基材側に残る現象が発生しているのに対して、発泡層の破壊が発生しない優位性を確認できました。また、貼り合わせる基材の影響を受けないように特殊な隠蔽性付与剤の添加により粘着物性を保持しつつ、粘着剤層に高い隠蔽性を持たせたことも特長の一つです。

PSPは環境に優しい素材による構成で、高発色、高画質化、さらに合成紙発泡層の破壊を抑制する特長を有し、お客様のニーズにマッチする製品です。今後ともユーザーニーズにマッチする製品開発に注力する所存でございますの  
よろしくお願い致します。

## 「光ファイバ用精密研磨フィルム TOPX」の紹介

(Thin Optics Polisher)

(担当：開発事業部)

### 1. 精密研磨フィルムを使用する背景と目的

#### 1.1 ブロードバンドの現状と光ファイバ接続

近年、ますます発展を遂げる情報化社会において、高速情報通信網の普及は国家プロジェクトにもなっており、従来のダイヤルアップ接続やISDNと言ったナローバンドに代わって、ADSL、CARV、FTTHに代表される広帯域接続（ブロードバンド）が急速な勢いで普及しつつあります。中でも光接続回線の増加はめざましく、近い将来、普及率も相当高くなると予想されています。

#### 1.2 光コネクタと精密研磨フィルム

家庭、企業内などネットワークは、接続ファイバの終端同士を直接突き合わせるフィジカルコンタクト（PC）方式が主流で、脱着が容易な接続部は光コネクタと呼ばれます。（図1）

光コネクタ及びファイバの構造を図2に示します。光コネクタはジルコニアセラミックの中心を石英ガラス製のファイバが貫く構造になっており、両者は接着剤で接着されています。光コネクタの端面は、光損失を極力防ぐ為に専用の研磨機を用い、特殊な研磨フィルムで所定の形状・寸法、粗さを作り込みます。PC接続ではファイバ端面の形状と面粗さが光損失の大きさを決定するため、ナノ単位で精密に研磨するとともに、石英ガラス、ジルコニアセラミックスという異種材料を段差なく研磨することが要求されます。

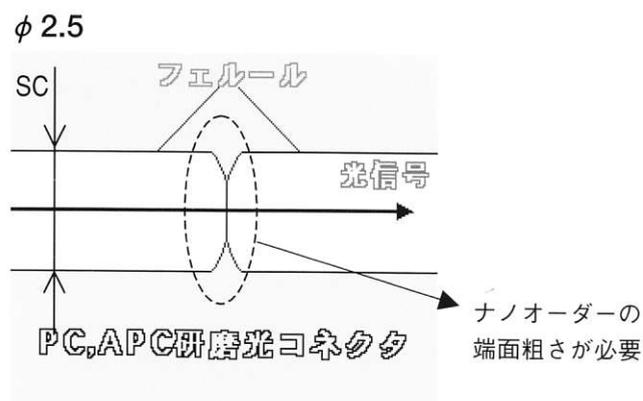


図1 光コネクタによるPCコンタクト方式

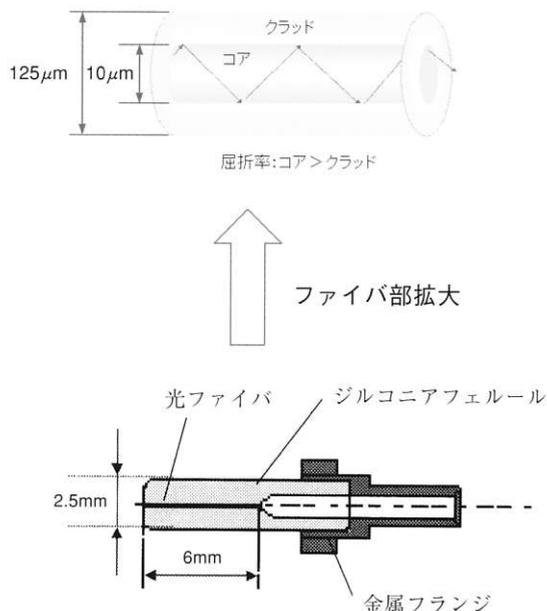


図2 光コネクタ及びファイバ構造式

#### 1.3 研磨フィルム構造について

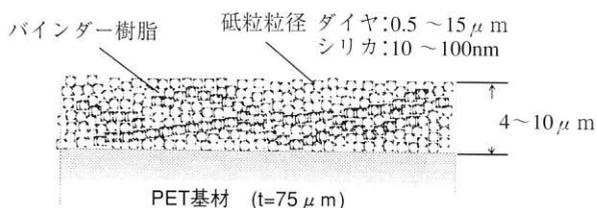


図3 研磨フィルム構造

研磨フィルムは、PETフィルム上に、砥粒であるダイヤモンドやシリカ微粒子をバインダ樹脂中に分散させ、コーティングした構造となっております。

## 2. 光コネクタ端面研磨について

下記に端面研磨工程の1例を示します。

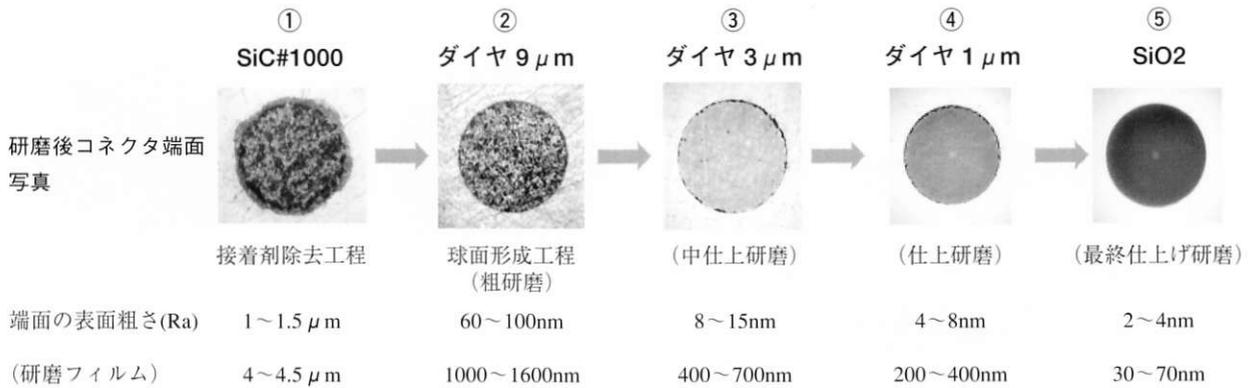


図4 コネクタ端面研磨工程の例

## 3. 当製品の特徴

### 3.1 ダイヤ系

- ① 高い研削力を有しながら、高品質の端面精度を得られます。

高い研削力、高端面精度というトレードオフの関係にある特性を、ケミカル作用を付与し実現しました。

研磨時には、フィルム上へ研磨液を用い湿式研磨を行います。この水を改質することにより、高研削力、高端面精度を実現することを発見しました。(PAT化)

研磨層中にこの改質剤を添加しており、特殊な研磨液を使用する必要がありません。

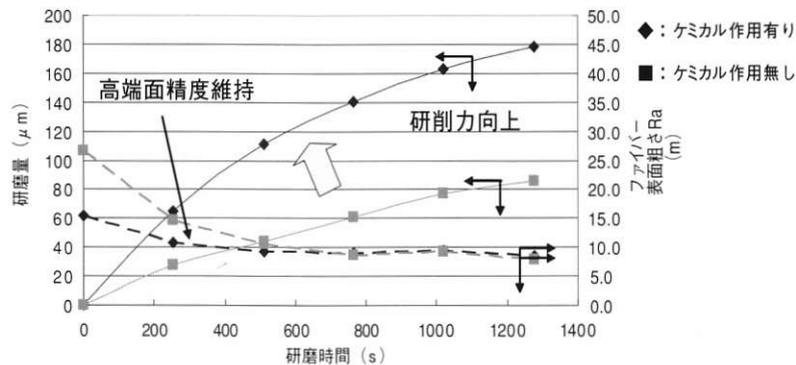
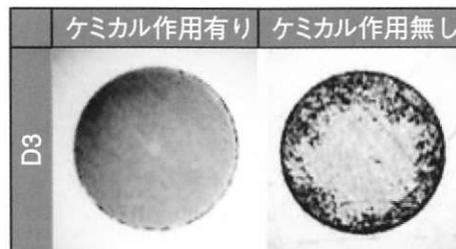


図5 研磨特性へのケミカル作用効果 (D5)



(\* D3のDはダイヤモンド、3はその砥粒の平均粒径を表す)

図6 D3におけるケミカル作用効果 (フェルール端面写真)

### 3.2 シリカ系

- ① 表面構造を制御することにより、長寿命化を実現。
- ② 繰り返し使用しても、高品質の端面精度が得られます。

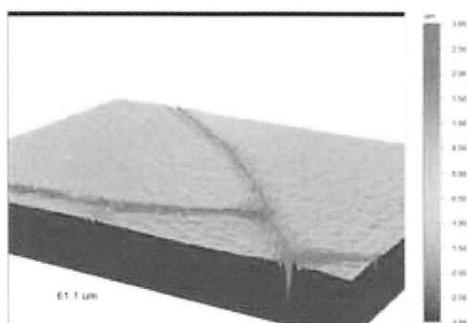
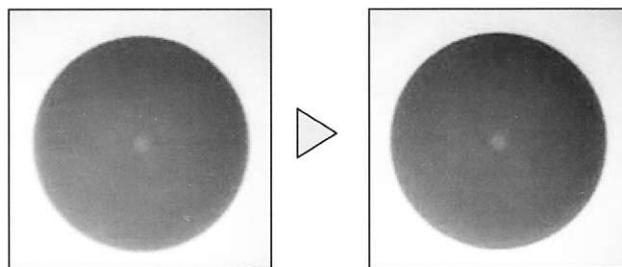


図7 光干渉型表面粗さ計による3次元画像



1回研磨後

3回研磨後

図8 光ファイバ端面顕微鏡写真 (×400)

## 4. 製品仕様

### TOPX シリーズ

品名		砥粒の材質	メッシュ	フィルム色	平均砥粒 サイズ μm	標準ベース厚 μm	サイズ mm
TOPD	D902	ダイヤモンド (Diamond)	#1200	ナチュラル	9.0	75	φ105 ∩ φ150*
	D501		#2500	茶	5.0		
	D301		#4000	緑	3.0		
	D102		#8000	紫	1.0		
TOPS	S001	SiO <sub>2</sub> (Silica)	—	クリア	0.010-0.015		
	S002		—		0.010-0.100		

\* φ105、φ110、φ127、φ140、φ150 その他のサイズも製作可能ですのでご相談下さい。

1月

- インド合弁子会社「BANDO (INDIA) PVT. LTD.」において、伝動ベルト加工生産を開始
- マルチメディアパーツ製品の主力生産工場である足利工場において、新生産棟が完成
- 品質マネジメントシステム規格「ISO/TS16949:2002」の認証を取得

6月

- 化成品事業部技術部と同生産部を統合し、同「技術生産部」を新設
- 「2004 国際食品工業展 (FOOMA JAPAN 2004)」に出展 (東京ビッグサイト)



10月

- 子会社「株式会社近畿バンドー」が同「バンドー工材株式会社」を吸収合併
- 「FPD International 2004 (フラットパネルディスプレイ インターナショナル 2004)」に出展 (パシフィコ横浜) (P.63ご参照)
- 中国子会社「BANDO (SHANGHAI) INTERNATIONAL TRADING CO., LTD.」が、「BANDO MANUFACTURING (SHANGHAI) CO., LTD.」に社名変更

2003

12

12月

- 中国子会社「BANDO BELT (TIANJIN) CO., LTD.」の伝動ベルト一貫生産工場の建設に着工 (P.63ご参照)

2004

1

2

2月

- 「バンドーテクニカルレポート No.8」を刊行

5

5月

- トルコ合弁子会社で工場開所式開催、伝動ベルト生産を開始

6

8

8月

- 伝動事業部南海工場に伝動システム製品の生産部門を独立させた同「第三生産部」を新設

9

9月

- 「China International Optoelectronic Exposition (中国国際光電博覧会)」に出展 (中国・深圳)
- 「環境報告 2004」を発行 (当社インターネット・ホームページに掲載) (P.63ご参照)

10

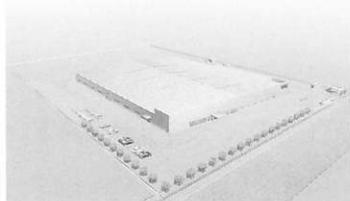
11

11月

- 建築用免震ゴム・免震装置の製造・販売を行う「免震事業」から、平成17年3月31日を以て撤退することを決定

**2003.12** 中国で伝動ベルト一貫生産工場の建設に着工

中国(天津)の子会社「BANDO BELT (TIANJIN) CO., LTD.」(阪東機帯(天津)有限公司)において、成長著しい中国市場でのさらなる国際競争力を高めるべく、2005年3月の完成を目指し、ゴム練りからの伝動ベルト一貫生産工場の建設に着手しました。世界4極(日・米・欧・亜)に、さらに中国での生産供給体制が



(完成予想図)

加わることとなり、バンドグループのグローバル化は一層加速されることとなります。

**2004.9** 「環境報告2004」を発行

2003年度の環境保全活動への取り組み実績をまとめた「環境報告2004」を発行しました。今回で第4回目となる当報告は、環境会計、生産部門での取り組みはもとより、「環境」「省エネ」をキーワードに展開する製品開発活動・製品も紹介しております。



「環境報告2004」は当社ホームページにてご覧いただけます。  
(トップページ<[www.bando.co.jp](http://www.bando.co.jp)>より「環境保全への取り組み」に進んでください)



**2004.10** 「FPD International 2004」に出展

2004年10月20日~22日にパシフィコ横浜で開催されました、フラットパネルディスプレイ(FPD)の世界最大級の国際展示会「FPD International 2004」に出展しました。有機電子機能材料をはじめ、金属ナノ粒子や蛍光微粒子など、当社が新規事業分野として取り組む光電材料製品を幅広く紹介しました。



「FPD International 2004」の出展模様

また、2004年9月には、中国(深圳)で開催されました「China International Optoelectronic Exposition (中国国際光電博覧会)」に出展しました。

## 国内事業所

- 本社事務所** 神戸市中央区磯上通2丁目2番21号(三宮グランドビル) 〒651-0086  
TEL(078)232-2923 FAX(078)232-2847
- 生産技術センター** 神戸市兵庫区芦原通3丁目1番6号(R&Dセンター内) 〒652-0882  
TEL(078)681-6686 FAX(078)681-6492
- R & D センター** 神戸市兵庫区芦原通3丁目1番6号 〒652-0882  
TEL(078)681-6681 FAX(078)651-7997
- 営業本部** 東京都港区芝4丁目1番23号(三田NNビル) 〒108-0014  
TEL(03)5484-9111 FAX(03)5484-9112
- 企画開発部** 大阪市北区梅田2丁目5番25号(梅田阪神第一ビルディングハービスOSAKA) 〒530-0001  
TEL(06)6345-2636 FAX(06)6345-2677  
E-mail: eihatu@bando.co.jp
- 東京支店** 東京都港区芝4丁目1番23号(三田NNビル) 〒108-0014  
TEL(03)5484-9111 FAX(03)5484-9112  
E-mail: tokyo@bando.co.jp
- 名古屋支店** 名古屋市中村区名駅4丁目2番13号(ちとせビル) 〒450-0002  
TEL(052)582-3251 FAX(052)586-4681  
E-mail: nagoya@bando.co.jp
- 大阪支店** 大阪市北区梅田2丁目5番25号(梅田阪神第一ビルディングハービスOSAKA) 〒530-0001  
TEL(06)6345-2631 FAX(06)6345-7752  
E-mail: osaka@bando.co.jp
- 化成系事業部** 大阪市北区梅田2丁目5番25号(梅田阪神第一ビルディングハービスOSAKA) 〒530-0001  
TEL(06)6345-2671 FAX(06)6345-2615  
E-mail: o.kasei@bando.co.jp
- 開発事業部** 神戸市兵庫区芦原通3丁目1番6号(R&Dセンター内) 〒652-0882  
TEL(078)681-6681 FAX(078)651-7997
- 運搬・建設資材事業部** 兵庫県加古川市平岡町土山字コモ池の内648(加古川工場内) 〒675-0104  
TEL(078)942-3232 FAX(078)942-3389
- 加古川工場** 兵庫県加古川市平岡町土山字コモ池の内648 〒675-0104  
TEL(078)942-3232 FAX(078)942-3389
- 伝動事業部** 大阪府泉南市男里5丁目20番1号(南海工場内) 〒590-0526  
TEL(0724)82-7711 FAX(0724)82-1173
- 南海工場** 大阪府泉南市男里5丁目20番1号 〒590-0526  
TEL(0724)82-7711 FAX(0724)82-1173
- 和歌山工場** 和歌山県那賀郡桃山町最上字亀澤 〒649-6111  
TEL(0736)66-0999 FAX(0736)66-2152
- 伝動技術研究所** 和歌山県那賀郡桃山町最上字亀澤 〒649-6111  
TEL(0736)66-1931 FAX(0736)66-1934
- M M P 事業部** 栃木県足利市荒金町188番6(足利工場内) 〒326-0832  
TEL(0284)72-4121 FAX(0284)72-4426
- 神戸工場** 神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 〒652-0883  
TEL(078)651-6691 FAX(078)651-8979
- 足利工場** 栃木県足利市荒金町188番6 〒326-0832  
TEL(0284)72-4121 FAX(0284)72-4426

## 海外関係会社

### 欧州地域

- BANDO EUROPE GmbH**  
Nikolaus Strasse 59, D-41169 Moenchengladbach, FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
TEL 49-2161-90104-0 FAX 49-2161-90104-50
- BANDO IBERICA, S.A.**  
Apartado Correos 130, Poligono Industrial Can Roca, Carretera Nacional II, Km 578,  
08292 Esparraguera, (Barcelona) SPAIN  
TEL 34-93-777-8740 FAX 34-93-777-8741
- BANDO KOCKAYA BELT MANUFACTURING (TURKEY), INC.**  
Ihasan Dede Cad. 1000 Sokak, Gebze Organize Sanayi Bolgesi,  
41480 Gebze, Kocaeli, TURKEY  
TEL 90-262-751-1691 FAX 90-262-751-1698

### アジア地域

- PHILIPPINE BELT MFG. CORP.**  
C.P.O.Box 205, 2nd Floor, Siemkang Building, 280-282  
Dasmariñas Street, Binondo, Manila 1099, PHILIPPINES  
TEL 63-2-241-0794 FAX 63-2-241-3279
- KEE FATT INDUSTRIES, SDN. BHD.**  
No.2, Jalan Sengkang, Batu 22, Kulai 81000, Kulai, Johor, MALAYSIA  
TEL 60-7-663-9661 FAX 60-7-663-9664
- BANDO (SINGAPORE) PTE. LTD.**  
3C TOH GUAN ROAD EAST  
#05-01 SINGAPORE 608832  
TEL 65-6475-2233 FAX 65-6479-6261
- SANWU BANDO INC.**  
11Fi-2, No. 51, Sec. 1, Min Sheng E. Road, Taipei, TAIWAN  
TEL 886-2-2567-8255 FAX 886-2-2567-2710
- P.T. BANDO INDONESIA**  
Jl. Gajah Tunggal, Kel. Pasir Jaya, Kec. Jati Uwung, Tangerang 15135, INDONESIA  
TEL 62-21-5903920 FAX 62-21-5901274
- BANDO MANUFACTURING (THAILAND) LTD.**  
477 Moo 4, Soi Watbangpia, Tambol Bankao, Amphur Muang, Samutsakorn,  
74000, THAILAND  
TEL 66-3446-8422 FAX 66-3446-8415
- DONGIL BANDO CO., LTD.**  
869-1, Eogok-Dong, Yang San City, Gyung Sang Nam-Do, REPUBLIC OF KOREA  
TEL 82-55-371-9200 FAX 82-55-388-0087

## 国内関係会社

### ■販売・加工サービス関係会社

- 北海道バンドー株式会社** 札幌市豊平区月寒中央通2丁目2番22号 〒062-0020  
TEL(011)851-2146 FAX(011)852-6992
- バンドー福島販売株式会社** 福島県いわき市平字愛谷町4丁目6番地13 〒970-8691  
TEL(0246)22-2696 FAX(0246)21-3767
- 東日本バンドー株式会社** 東京都中央区日本橋久松町11番6号(日本橋TSビル) 〒103-0005  
TEL(03)3639-0811 FAX(03)3639-0885
- パン工業用品株式会社** 東京都中央区東日本橋2丁目27番1号 〒103-0004  
TEL(03)3861-7411 FAX(03)3866-4792
- 浩洋産業株式会社** 東京都台東区柳橋2丁目19番6号(秀和柳橋ビル) 〒111-0052  
TEL(03)3865-3644 FAX(03)3865-3603
- 東京バンドーコンベヤ株式会社** 東京都足立区東和5丁目3番10号 〒120-0003  
TEL(03)3629-9111 FAX(03)3628-4506
- 株式会社バンテック** 東京都港区芝4丁目1番23号(三田NNビル) 〒108-0014  
TEL(03)5484-9130 FAX(03)5484-9131
- 北陸バンドー販売株式会社** 富山県富山市問屋町3丁目9番地 〒930-0834  
TEL(0764)51-2525 FAX(0764)51-8148
- 大阪バンドーベルト販売株式会社** 大阪市淀川区西中島5丁目14番5号(新大阪イトーキ・日生ビル) 〒532-0011  
TEL(06)4806-7101 FAX(06)4806-2201
- 株式会社近畿バンドー** 大阪府都島区毛馬町2丁目10番1号 〒534-0001  
TEL(06)4253-3160 FAX(06)4253-3531
- バンドーエラストマー株式会社** 神戸市兵庫区水本通7丁目1番18号(バンドー大開ビル北館) 〒652-0802  
TEL(078)577-8541 FAX(078)577-9925
- 中国バンドー株式会社** 広島県廿日市市下平良1丁目6番11号 〒738-0023  
TEL(0829)32-1211 FAX(0829)32-1541
- 九州バンドー株式会社** 福岡市東区多の津1丁目4番2号 〒813-0034  
TEL(092)622-2875 FAX(092)622-2880

### ■製造関係会社

- 福井ベルト工業株式会社** 福井県福井市下江守町23字山花1番地7 〒918-8037  
TEL(0776)36-3100 FAX(0776)36-4038
- バンドー精機株式会社** 神戸市兵庫区明和通2丁目2番15号 〒652-0883  
TEL(078)651-0512 FAX(078)682-2601
- ピーエルオートテック株式会社** 神戸市兵庫区芦原通4丁目1番16号 〒652-0882  
TEL(078)682-2611 FAX(078)682-2614
- バンドー・ショルツ株式会社** 兵庫県加古川市平岡町土山字コモ池の内648番地 〒675-0104  
TEL(078)943-3933 FAX(078)943-4640

### ■その他サービス関係会社

- バンドートレーディング株式会社** 神戸市兵庫区水本通7丁目1番18号(バンドー大開ビル北館) 〒652-0802  
TEL(078)577-6751 FAX(078)577-9465
- バンドー興産株式会社** 神戸市兵庫区水本通7丁目1番18号(バンドー大開ビル北館) 〒652-0802  
TEL(078)576-5353 FAX(078)577-6553
- 西兵庫開発株式会社** 兵庫県粟粟郡千種町粟粟2番地2 〒671-3212  
(千草カントリークラブ)  
TEL(0790)76-3333 FAX(0790)76-3310
- バンドーコンピューターシステム株式会社** 神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 〒652-0883  
TEL(078)652-2497 FAX(078)652-2897



---

## BANDO TECHNICAL REPORT (BTR) No.9

バンドー テクニカルレポート

平成 17 年 2 月 25 日発行

編 集 バンドー化学株式会社 R&D センター・経営企画部  
発 行 バンドー化学株式会社 経営企画部  
〒651-0086 神戸市中央区磯上通2丁目2-21(三宮グランドビル)  
TEL.078-232-2935 FAX.078-232-2846  
URL <http://www.bando.co.jp>

---

無断転載を禁じます



このカタログの印刷には、従来のインキに含まれていた石油系溶剤の一部の代替として環境に配慮した大豆油インキを使用しています。