March 2007

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

NO.

バンドー テクニカルレポート No.11 2007 年 3 月

目 次

卷頭言

「バンドーテクニカルレポート」第11号刊行にあたって1 執行役員 松岡 宏
研究論文 乾式複合Vベルトの寿命予測
カーボンナノチューブ配向エラストマー
省エネコンベヤベルト バンドーエコキャリーの開発15 藤中 正俊
トリメチルアンモニウム基をペンダンド修飾したカチオン性ポリウレタン エラストマーの熱特性、機械特性、及び導電性の研究
高減衰ゴムと熱硬化型ポリウレタンゴムを用いた可変剛性ダンパーの基本特性
技 術 資 料 低温焼成金属ナノ粒子41 畑 克彦
特許・実用新案登録ー覧(2005年10月~2006年9月)46

新製品紹介

環境に優しく、柔軟性に優れた「ウルトラ柔軟エコ・シンクロベルト」の紹介	
バンドースキージーDタイプの紹介 59	

TOPICS	6 (2005.11 ~ 2006.9)	51
--------	-----------------------------	----

BANDO TECHNICAL REPORT No.11 (March, 2007)

CONTENTS

FORWARD
On the 11 th Issue of the Bando Technical Report 1
Hiroshi MATSUOKA
Executive Officer
Engineering and R&D
REPORTS
Life Prediction of Dry Hybrid V-Belt
Shigeki OKUNO
Fabrication of Aligned Carbon Nanotube-filled Rubber Composite9
Yoong-Ahm KIM / Takuya HAYASHI / Morinobu ENDO / Yasuo GOTOH /
Noriaki WADA / Junji SEIYAMA
Development of Low Rolling Resistance Conveyor Belt for Saving Energy 15
Masatoshi FUJINAKA
The Thermal and Mechanical Properties and the Ionic Conductivity of Cationic
Polyurethane Elastomers with Pendant Trimethylammonium Group
Kyoko HIRAOKA / Masafumi TAKESUE / Tetsuo YOKOYAMA
Fundamental Characteristics of a New Type Variable Stiffness Damper Consisting
of High Damping Rubber and Heat Hardening Polyurethane Rubber
Tomoki FURUTA / Satoshi KANAMORI
Low Temperature Sinterable Metal Nanoparticles 41
Katsuhiko HATA
PATENTS
TOPICS (2005 11 \sim 2006 9) 61





「バンドーテクニカルレポート」 第11号刊行にあたって

執行役員 松岡 宏

平素は当社製品をご愛顧頂き誠にありがとうございます。

昨年、当社は創業100周年を迎えることが出来ました。これはひとえに皆様のご支援のたまものであると感謝いた しております。

さて、BRICsの台頭が叫ばれて久しいですが、近年これに加えN-11(ネクストイレブン)の出現が言われるように なり、今後一層コスト競争の激しさが増す環境にあります。加えて、欧米各国の国を挙げての技術開発強化、中国が 研究開発投資分野において、日本を抜き世界第2位の地位等、技術開発の分野におきましてもグローバルの戦いに なってきております。

このような環境下、"ものづくりの革新"と"お客様価値向上製品の開発"の強化・向上を目的に、2007年9月、神戸市/ポートアイランドに、新しくR&Dセンターを建設いたします。これを通じ、グローバル市場で強い競争力を持つ技術開発力を強化し、お客様に喜ばれる新たな価値をご提供する製品開発を促進する所存でございます。

今回のレポートは、"ものづくりの企業"として「省エネ・環境」をキーワードに、2004年よりこの貢献を意識した製品開発の取り組みを行ってきましたが、当社のコア事業である伝動・搬送ベルトからと、新事業のナノテクノロジー応用製品の環境関連2件を含む、計6件の報告をさせて頂きます。是非ともご高覧いただき、ご意見・助言等をいただければ幸甚に存じます。

Forward

On the 11th issue of the Bando Technical Report

First, I would like to express my appreciation for your continued use of our products.

Last year we celebrated our 100th anniversary since establishment. This is due entirely to the blessing of your continued support.

Now, it has been sometime since the emergence of BRICs caught our attention, but in recent years new focus is being placed on so called Next-11 countries which signifies more severe cost competition on a global scale.

The countries in North America and Europe are enhancing product engineering technology, and China became the No.2 country surpassing Japan in terms of investing in research and development, as technological competition became fiercer on a global scale.

In order to remain an industry leader in these severely competitive times, we are going to establish a new Research and Development Center on Port Island, Kobe in September, 2007. We are aiming at "innovation in production technology" and strengthening our product development capabilities in the highly competitive global market, as well as satisfying our customers with our "development of value added products for customers".

In this issue we have four (4) technical reports on Power Transmission Belts and Conveyor Belts, and two (2) reports on environmental protection utilizing nano-technology. Since 2004 we have been very conscious of "energy conservation" and "environmental protection" during our manufacturing processes and other activities that we carry out as a manufacturing company.

I hope that these reports will be of use to you in your research and product development.

We would like to hear from you if you have any advice or comments related to these reports.

TA E

Hiroshi Matsuoka Executive Officer Engineering and R&D

乾式複合Vベルトの寿命予測

Life Prediction of Dry Hybrid V-Belt

奥野 茂樹*

Shigeki OKUNO

Our dry hybrid V-belt, AVANCE has a high transmission capacity and transmission efficiency, and makes a CVT system very efficient in terms of energy saving. However, since our belt is mainly made of polymeric materials such as rubber and resin, reliability of the product is a major customer's concern in contrast to the metal belts which are widely used in CVT system of many automobiles. Therefore, life prediction is very important to prove the applicability of the belt in many types of vehicles.

In this paper, a life prediction of crack failure of tension band is reported. The crack life is predominantly affected by belt's temperature at high belt speeds.

1. はじめに

新製品開発の方向性は近年ますます二極化の傾向に あるといえる。一つは、汎用製品の価格競争力を高め る為の低コスト製品の開発であり、もう一つは高付加 価値製品の開発である。高付加価値製品の開発におい て、ますます重要視されることが地球環境への配慮で ある。伝動ベルトの開発でも例外ではなく、使用時の 省エネルギー、使用後の廃棄ベルトの削減という観点 で、高い伝動効率・ベルトの長寿命化・コンパクト化 が求められている。一方、ベルトの使用環境はますま す厳しくなり、広い温度範囲で使用可能なベルトが求 められている。高い伝動効率・長寿命化を達成する為 には、ベルトの走行時の自己発熱を低減させることが 重要である。又、ベルトのコンパクト化の一手段とし て、ベルトの伝動能力を高め、高負荷(高トルク)を 伝動可能であることが望まれている。

当社は、上記のような環境問題に対処すべく、高負 荷伝動ベルトを開発してきた。本報では、高負荷伝動 ベルトとして、CVT用変速ベルトに使用されている乾 式複合Vベルト(商品名AVANCE、図1)を例にとり あげ、張力帯の耐熱クラック寿命の予測について報告 する。

2. 張力帯の耐熱クラック寿命予測手順

2.1 ベルトの熱履歴の計算

1)ゴム部材単体の熱老化試験にてアレニウス式¹⁾²⁾より活性化エネルギーを求める。

2)実車走行でのベルトの温度頻度を仮定し、実車16 万Km走行に対応する各温度での時間を1)で求めた活 性化エネルギーを用いて、基準温度での時間に換算し、

* 伝動技術研究所

積算することによって、ベルトの熱履歴を計算する。



図1 AVANCEの構造

2.2 寿命線図(S-N線図)の作成

1) ベルト温度、プーリ径を変量し、張力帯単体の屈 曲試験を実施しクラック寿命を評価する。

2) 有限要素法(FEM) により、プーリ径を変化させ たときの張力帯にかかる最大歪の計算をする。

 3)1)、2)より耐熱クラック寿命に対する S-N 線図の温度依存性を得る。この場合縦軸は応力の代わりに 歪を用いる。

2.3 熱老化による材料変化を考慮したS-N作成

1) 熱老化させた張力帯の屈曲試験により耐熱クラック寿命の熱老化依存性を得る。

2) ステップ1で求めた熱履歴により経時的に低下す る耐熱クラック寿命を考慮し、2.2で得たS-N線図を補 正する。

2.4 マイナー則による寿命計算

2.3 で求めた、熱老化補正 S-N線図の温度依存性と、ベルト実走行での温度頻度と歪(FEM 解析結果)よりマイナー則を用いて寿命計算を実施する。

3.1 ゴム材料単体熱老化試験

1) サンプル

水素添加ニトリルゴム(HNBR)配合を170℃、20分間、プレス加硫し、約1mm厚のゴムシートを得た。

2) 老化条件

温度 80、110、130、150℃で老化時間を変量した。 3) 材料評価

下記の条件にて動的粘弾性試験による弾性率測定を 実施した。

評価機:Rheometrics 社製、RSA-II

評価条件:反列理引張モード、静応力:0.29MPa、 動歪1%、測定温度23℃、周波数62.8rad/s

3.2 張力帯屈曲試験

1) サンプル

図1に示す張力帯を使用した。

2) 屈曲試験

図 2に示すように、4軸のレイアウトで逆曲げプーリ 径を3水準変量し屈曲試験を実施した。ベルト温度は 110~170℃の範囲で変化させた。

3) クラック寿命の評価

逆曲げにより張力帯底面(下コグ部)にクラックが 5個発生した走行時間から式(1)を用いて屈曲回数を求 めた。

$$Lc = \left(\frac{60 \bullet N \bullet Dr \bullet \pi}{S}\right) \bullet ts \tag{1}$$

ここで、Lc:クラック寿命(逆曲げ屈曲回数)
 駆動プーリの回転数N = 5500 (rpm)
 駆動プーリピッチ径 Dr=64(mm)
 ベルト長さS=650 (mm)
 ts:クラック発生走行時間(h)



図2 張力帯屈曲試験のレイアウトと走行条件

3.3 張力帯2次元モデルによるFEM解析

張力帯の2次元モデル(図3)を用いて、逆曲げプー リ径を変化させた時の張力帯底面にかかる最大歪を計 算した。



図3 張力帯の2次元モデル

3.4 熱老化した張力帯の屈曲試験

1) サンプル

張力帯(図1)を用いた。

2) 熱老化条件

老化温度150℃、老化時間0、72、168、336h

3) 屈曲試験:図2の4軸レイアウトで逆曲げ径は50 mm、ベルト温度は110℃に固定した。

3.5 AVANCEの2次元モデルによるFEM解析

図4に示すように、ブロックと張力帯を複合した AVANCEの2次元モデルを用いて、実走行レイアウト で、正曲げ時に張力帯の背面(上コグ部)にかかる最 大歪と逆曲げ時に底面(下コグ部)にかかる最大歪を 求めた。解析上でモデル化した、実走行レイアウトは 駆動・従動プーリ(正曲げ)、テンショナープーリ(逆 曲げ)の3軸レイアウトであり、レシオを3水準(High、 Mid, Low)、伝達トルクを3水準(40、80、120Nm)設 定し、駆動、従動プーリ上では200Nmm、テンショナー プーリ上では100Nmmのねじりトルクをブロックに付 与した。各レシオでのプーリ径を下記に示す。

High: 駆動プーリ径150mm、従動プーリ径60mm Mid: 駆動、従動プーリ径106mm

Low:駆動プーリ径60mm、従動プーリ径150mm テンショナープーリピッチ径:80mm



図4 張力帯とブロックを組み合わせた2次元モデル

4. 結 果

4.1 ベルトの熱履歴の計算

図5にゴム単体での熱老化による貯蔵弾性率E'の変 化を示す。アレニウス式(2)を用いて各温度での老化時 間を基準温度(130℃)での老化時間に換算し、作成し たマスターカーブを図6に示す。

$$\frac{\underline{t}_0}{\underline{t}_1} = \exp\left\{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)\right\}$$
(2)

ここで、t₀:基準温度(130℃)に換算した老化時間(h) t₁:各老化温度での老化時間(h) E:活性化エネルギー(J/mol) R:ガス定数 8.31 Jmol-1K-1 T₀:基準温度 403.15K (130℃) T₁:各老化温度(K)









このマスターカーブを得る為に使用した活性化エネ ルギーは96.3kJ/molであった。次にこの活性化エネル ギーを用いて、実車16万Km走行に対応するベルトの 熱履歴の計算を行った。まず、図7のように、実車走



図7 仮定した実車の車速頻度とベルト温度

行での車速頻度と各車速に対応するベルト温度を仮定 した。次に、走行距離16万kmに対応する、各車速で の走行時間を、式(2)を用いて130℃での時間に換算し た結果を図8に示す。この時間を積算することにより、 16万Km走行に対応するベルト熱履歴は130℃換算で 140hであることがわかった。



図8 16万km走行での各車速での走行時間 (130℃に換算した時間)

4.2 S-N線図の作成

張力帯の屈曲試験(ベルト温度と逆曲げプーリ径を 変化)の結果を図9に示す。又、張力帯単体の2次元 モデルを用いたFEM解析による、逆曲げ径と張力帯に かかる最大歪の関係を図10に示す。このFEM解析結 果を用いて、図9のプーリ径を歪に置換することによ り、図11のようなS-N線図を得た。



図9 張力帯のクラック発生屈曲回数の温度依存性



図 10 張力帯の逆曲げ径と下コグにかかる最大歪の 関係(FEM 解析結果)



図11 張力帯の高温クラックに対する S-N 線図

4.3 熱老化による材料変化を考慮したS-N作成

図 12に熱老化させた張力帯の屈曲試験により求めた クラック寿命の熱老化依存性結果を示す。ここで熱老 化は150℃で行ったが、前述のゴム材料の熱老化試験か ら求めたアレニウス式の活性化エネルギーを用いて、 150℃での3水準の老化時間は任意の老化温度での老化 時間に変換することができる。表1にその結果を示す。 各老化温度での寿命変化を式(3)の指数関数に回帰した。 求まった係数αは表1に付記した。

$$L = L_o \cdot \exp(-\alpha \cdot t) \tag{3}$$

ここで、L : 熱老化後のクラック発生走行時間(h) L₀: 熱老化前のクラック発生走行時間(h) α : 係数 t : 熱老化時間(h)



図12 熱老化によるクラック寿命の低下

表 1 熱老化した張力帯の屈曲疲労試験結果と式(3)の 係数 α

	老化温度(℃)				相対寿命	
	90	110	130	150	1	
等価老化時間	0	0	0	0	1	
(h)	6610	1252	280	72	0.5	
	15422	2921	653	168	0.185	
	30845	5842	1305	336	0.0372	
係数α	1.07E-04	5.66E-04	2.53E-03	9.84E-03		

図 13には張力帯の一定温度での屈曲試験において、 同時に進行する熱老化による寿命低下のようすを示し た。この屈曲試験において、ts時間でクラックが発生し た場合、マイナー則を適応すると下記の式(4)が成立す る。

$$\int_{0}^{t_{s}} \frac{dt}{L_{o} \cdot \exp(-\alpha t)} = 1 \tag{4}$$

ここで、L₀:老化前のクラック寿命(h)





α :係数
 ts : クラック発生時間(h)
 t :走行時間(h)

式(4)を変形することで、未老化の張力帯のクラック 寿命Lo(走行時間)が式(5)のように計算される。

$$L_0 = \frac{\{\exp(\alpha \cdot t_s) - 1\}}{\alpha}$$
(5)

一方、ベルトの熱履歴がtr時間だとすると、未老化の状態からtr時間の熱老化が進行する間に図17に示したようにクラック寿命は低下すると考えられ、その間の平均寿命をマイナー則を用いて下記のように計算した。

平均寿命でtr時間走行することによって累積される 疲労と図 17の老化カーブに従って老化時間0~tr時間 の間に累積される疲労が等しいと考えると式(6)を得る。

$$\frac{1}{\overline{L}} \cdot t_r = \int_0^{t_r} \frac{dt}{L_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot t)}$$
(6)

ここで tr:ベルトの熱履歴 (h)

式(6)を変形して、式(7)を得た。

$$\overline{L} = \frac{L_0 \cdot \alpha \cdot t_r}{\left\{ \exp(\alpha \cdot t_r) - 1 \right\}}$$
(7)

式(5)と式(7)を用いることにより、ある温度での張力 帯のクラック寿命ts、老化カーブより得られた係数α、 同温度換算でのベルトの熱履歴 tr から、熱老化を考慮 した平均クラック寿命(走行時間)を求めることがで きる。このようにして求めた平均クラック寿命(走行 時間)を式(1)のtsに代入することにより屈曲回数に変 換すると、図14の熱老化補正S-N線図を得ることがで きる。



図 14 熱老化補正後の張力帯高温クラックS-N 線図 (130℃換算でのベルト熱履歴が 140hの場合)

4.4 マイナー則による寿命計算

張力帯とブロックの2次元モデル(図4)を用いて 求めた張力帯にかかる最大歪を表2に示す。

表2 ブロックベルトの走行時に張力帯の上コグ及び下 コグにかかる最大歪(FEM 解析結果)

レシオ/トルク	上コグ部歪(%)		下コグ部歪(%)
	DR プ―リ上	DN プーリ上	テンショナー上
LO/40Nm	8.19	2.80	8.28
LO/80Nm	9.21	3.80	8.28
LO/120Nm	10.23	4.81	8.28
MID/40Nm	3.95	3.95	8.28
MID/80Nm	4.52	4.52	8.28
MID/120Nm	5.11	5.11	8.28
HI/40Nm	2.11	7.54	8.28
HI/80Nm	2.52	7.95	8.28
HI/120Nm	2.93	8.37	8.28

実走行でのレシオと伝達トルクの頻度が決めれば、 表2の歪値と図18のS-Nから寿命計算が可能となる。 レシオと伝達トルクの頻度については次のように仮定 した。図7の車速頻度において、車速0~20km/hにLo レシオ、30~50km/hにMidレシオ、60km/h以上にHi レシオを割り当てる。そして各車速頻度に対し、伝達 トルク3水準(40、80、120Nm)をそれぞれ2:2:1の 割合に割り当てた。各車速でのベルト温度については 図7の車速-ベルト温度の関係を用いた。マイナー則を 用いて16万km走行での累積ダメージを求めるた、上 コグ累積ダメージは0.21、下コグ累積ダメージは0.29 となった。図15に累積ダメージを求める流れを図示し た。



図15 累積ダメージの計算の流れ

以上の結果より、張力帯の高温クラック寿命は、16 万km 走行でも 1/3 ~ 1/5 程度しか寿命消費していない ことがわかる。図 15において走行距離Dを変化させて (同時に熱履歴も変化するので熱老化補正S-N線図も変 化する)、同様の累積ダメージ計算を下コグ部に対して 行った結果を図 16に示す。これより、累積ダメージが 1 になる走行距離から、耐熱クラック寿命は41 万km だと予測された。



図16 ベルト走行距離と下コグの累積ダメージ度

5. 考察

前節の寿命予測方法の信憑性を検証する為に、図17 に示すAVANCEの高温高速耐久試験(ベルト背面温度 130℃、入力トルク115Nm、Hiレシオ)での高温クラッ ク寿命との比較を行った。



図17 AVANCEの高温高速耐久試験条件

上記高温高速耐久試験では400h 走行で張力帯にク ラックが発生した。しかし、当走行時間に相当する屈 曲回数と S-N から求められる寿命の比から累積ダメー ジを計算すると、上コグで0.21、下コグで0.19と低い 値となり、マイナー則と大きく相違していた。このよ うな相違が生じたのは、①マイナー則そのものが成立 しない。②張力帯に実際にかかる歪とFEM解析結果が 相違している。③張力帯(ベルトの内部)の温度とベ ルト表面温度が相違する。等の理由が考えられる。

張力帯にかかる歪は、厳密には、ベルト走行による 張力帯の永久歪によりブロックの固定度が低下するこ とで、増大することが考えられる。又、ベルト内部温 度に関しても、ブロックの固定度の低下によるブロッ ク-張力帯間の摩擦損失の増大により、経時的に高くな ると考えられる。実際に高温高速耐久で、走行後期に おいてベルト温度の上昇が確認されている。

このような相違を補正する為、簡易的ではあるが、 マイナー則は成立するという仮定のもと、ベルト内部 温度を表面温度より高く設定することで、高温高速耐 久でのクラック寿命と寿命予測の結果を適合させる試 みをした。すなわち、寿命予測結果と実際の実験結果 を合わせる為に、ベルト温度を補正因子として使用す ることにした。

図 18 にベルト表面温度 130℃に対して、内部の温度



図18 寿命計算と実験の温度補正による合わせこみ

を変化させて、走行時間400hでの累積ダメージ計算を 実施した。この図より、概ね、内部の温度を表面温度 より8℃高くすると400h走行での累積ダメージが1近 くになり、実験結果に合わせ込むことができる。図18 から、ベルト温度が上昇すると、累積ダメージが急速 に大きくなっており、耐熱クラック寿命の温度依存性 が大きいことが認識される。

以上の検討結果より、図7の温度を一律8℃高く設定 し、熱履歴計算、S-Nの熱履歴補正を再計算し寿命予測 をした。図19に走行距離を変化させた時のクラック累 積ダメージをプロットした。この図より、上コグ高温 クラック寿命は36万km、下コグ高温クラック寿命は30 万kmであると予測した。



図 19 ベルト走行距離と累積ダメージ (内部温度を8℃上昇させた。)

6. まとめ

高負荷伝動ベルトであるAVANCEを例として、その 構成部材である張力帯の耐熱クラック寿命の予測につ いて報告した。寿命予測には、張力帯単体のクラック 試験結果とFEM解析から求めた最大歪を用いて得たS-N線図とマイナー則を用いた。また、予測精度を高める ため、ベルト走行中に同時に進行するゴム材料の熱老 化を考慮して S-N線図を補正し、更にベルト温度を補 正パラメータとしてAVANCEの高温高速耐久試験での クラック寿命と寿命予測結果を合致させた。熱老化補 正 S-N 線図とベルト実走行に対して設定したベルト温 度と FEM により求めた歪を用いて、寿命予測した結 果、AVANCEの耐熱クラック寿命は30万Kmと予測さ れた。今回の寿命予測により、ベルトの温度(熱履歴) が寿命を決定する重要な因子であることが明らかに なった。 従って、今後、AVANCEの耐久性を更に高 める為には、ベルトの高速回転時の発熱を小さくし、ユ ニットの冷却効率を上げることが、非常に重要である と考えられる。

7. 参考文献

- 田村編著,"ゴム・樹脂製品における故障解析と寿 命予測",日本テクノセンター(2002)
- 2) 早川著,"高分子材料の寿命評価·予測法",アイピーシー (1994)



奥野 茂樹 Shigeki OKUNO 1989年 入社 伝動技術研究所

Fabrication of Aligned Carbon Nanotube-filled Rubber Composite

カーボンナノチューブ配向エラストマー

Yoong-Ahm KIM ^{*1}	Takuya HAYASHI ^{*1}	Morinobu ENDO*1
金 隆岩	林卓哉	遠藤 守信
Yasuo GOTOH*2	Noriaki WADA*3	Junji SEIYAMA*3
後藤 康夫	和田 法明	清山 純史

カーボンナノチューブ (CNT) を EPDM ゴムに充てんし、シートの長手方向 (X方向) に配向させたシートと、シートの垂直方向 (Z方向) に配向させたシートを作成した。作成したシートの CNT 配向性を X線回折で確認するとともに、機械的性質、熱電導率、電気特性 (体積抵抗率)、電磁波シールド性などを評価した。その結果、Z配向シートは熱電導、電気伝導とも高く、また CNT の配合量の増大により、さらに高くなることがわかった。

1. INTRODUCTION

A great deal of attention has been paid to be tiny but fascinating carbon nanotubes (CNTs), which consist of rolled-up graphene sheet built from sp^2 carbon units [1-3], because they are considered ideal reinforcing fillers in a wide range of composite systems [4]. This is due to their long macromorphology (high aspect ratio, length/diameter) and their exceptional mechanical properties (Young's modulus = 1-1.8 TPa) [5], transport conductivity (resistivities at 300K of ~1.2 × 10⁻⁴ – 5.1 × 10⁻⁶ Ω cm; activation energies <300 meV for semiconducting tubes) [6,7], and thermal conductivity (3000 W/mK).

At present, a large quantity of carbon nanotubes is available due to the recent progress in developing synthetic method [8,9]. When considering practical application of carbon nanotubes, it is anticipated that the area of largest consumption of carbon nanotubes will be as filler for various polymers, when exploiting the excellent mechanical and electrical properties of carbon nanotubes [1]. For this reason, carbon nanotubes have been investigated as functional fillers in polymers [10]. In order to exploit the intrinsic properties of carbon nanotubes in composite, two basic problems have to be solved: dispersion and alignment. In this study, we selected commercial ethylene propylene dine rubber (EPDM), a typical unsaturated polyolefin rubber, as the matrix because this material has been widely utilized in the fabrication of automotive tire sidewalls, cover strips, wires, cables, hoses, belting, footwear, roofing barriers, and sporting goods [11]. By utilizing conventional rubber technology, we fabricated aligned carbon nanotube-based rubber sheet in a controllable direction. To the best of the authors' knowledge, this is the first report on the production of aligned carbon nanotube-filled rubber, although there have been a few reports on the alignment of carbon nanotubes in polymers using magnetic fields [12-14].

2. EXPERIMENTAL DETAIL

High-purity and crystalline multi-walled carbon nanotubes with diameter of $\approx 100-200$ nm, obtained by combining the synthesis of a catalytic chemical vapor deposition method [8, 9, 15] and subsequent thermal heat treatment, were synthesized in a large quantity. The formulation of the matrix rubber (EP33, JSR Corp.) is summarized in Table 1.

Using a conventional laboratory Banbury mixer (1800 cm³), different amounts of carbon nanotubes

^{*1} 信州大学工学部

^{*2} 信州大学繊維学部

^{*&}lt;sup>3</sup> R&D センター

Constituent	Matrix rubber (phr) ^a
Etylenepropylene rubber	100
Carbon black MT	70
Process oil	10
Zinc Oxide	5
Stearic Acid	1
Sulfur	1
N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide	1
Tetra octyl thiuram monosulfide	2

Table 1 The composition of the matrix rubber

^a Parts per hundred of rubber

(5wt.% and 30wt.%) were mixed homogeneously in the rubber matrix by controlling the mixing conditions (e.g., mixing time, mixing volume). Subsequently, by controlling the milling conditions (e.g., nip gap, mixing time) of a conventional laboratory mill (200 mm \times 330 mm), the dispersion of the CNTs in rubber matrix was accomplished by shear force. Then, we obtained CNT-aligned rubber sheet along the X-direction by applying a calendaring and shaping process. In the case of CNT-aligned rubber sheet along the Z-direction, three steps were carried out consecutively: first, extruding nanotube and rubber compounds into a cylindrical shape; then opening die of extruder for alignment of carbon nanotubes along the radial direction; and finally opening it up. Finally, the experimental specimens were cured at 150°C for 30 min.

The fractured surface was prepared by slicing the alignment direction of composite rubbers vertically with a microtome (Leica). Field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) (5kV, a JEOL JSM-6335Fs) observations were carried out in order to confirm the dispersion and alignment of carbon nanotubes in rubber. The degree of orientation for CNTs was determined by the wide angle X-ray diffraction (WAXD) method using $CuK\alpha$ radiation (Rigaku, RU-200B). The orientation coefficient (f)of CNT crystallites was calculated by using the (002) reflection at $2\theta = \approx 27^{\circ}$ for CNTs by using equations described in Ref. [16]. Tensile testing was performed with a universal testing machine (Instron 5568) at an extension rate of 500mm/min at room temperature. Thermal conductivity (Thermolab-II, KES-F-M7, company), electrical conductivity (two-point method, company), and electromagnetic shielding characteristics (type, KEC method) of the samples were carried out.

3. RESULT AND DISCUSSION

Carbon nanotubes used, in this study exhibit relatively linear and long tubular morphology (high aspect ratio), as shown in Fig.1 (a) and (b). These nanotubes contain high crystallinity and relatively high real density, higher than that of conventional graphite. In addition, metallic impurity was detected at less than 100ppm (measured by atomic absorption spectroscopy). The ideal status of nanotube alignments in the composites along the (a) X- and (b) Z-directions are illustrated in Fig.1 (c) and (d), respectively. In order to check dispersion of carbon nanotubes in rubber, the fractured surfaces obtained by slicing the alignment direction of the rubber composite containing 30wt.% carbon nanotube vertically with a microtome were observed using the FE-SEM apparatus. As shown in Fig.1 (e) and (f), relatively long and straight nanotubes protruded from the fractured surface. It is noteworthy that no aggregate of carbon nanotubes was observed. Therefore, it is possible to say that high-purity carbon nanotubes were homogeneously dispersed in rubber during conventional rubber processing (mixing and milling processes).

To evaluate the effect of nanotube on the physical properties of rubber, the mechanical properties, thermal and electrical conductivities were measured and compared with neat rubber sheet and also with those of rubber containing boron nitride, a conventional filler used in the rubber industry (see Table 2). The tensile strength at breaking of nanotube-added rubber is twice as high as those of

Filler	Mechanical properties		Thermal conductivity b)		Volume resistivity ^{c)}	
	$T_{\rm b}$ (MPa) ^{a)}	$E_{\rm b}(\%)^{\rm a)}$	X-sheet (W/mK)	Z-sheet (W/mK)	X-sheet (Ω cm)	Z-sheet (Ωcm)
No filler (control)	5-8	447	0.28	0.28	6.9×10^{12}	6.9×10^{12}
Carbon Nanotube	11.2	484	0.51	0.70	1.0×10^{4}	6.9×10^{4}
Boron nitride (10 μ m)	5.9	451	0.36	0.41	5.0×10^{12}	1.9×10^{12}

Table 2 Mechanical, electrical and thermal properties of 5 wt.% carbon nanotube-filled rubber sheets

a) T_b and E_b mean tensile strength and elongation at break, respectively.

b) Thickness of rubber sheet for measuring thermal conductivity is ca. 2mm

c) Volume resistivity was obtained when applying 5V.

neat rubber sheet and boron-added rubber, and, in addition, no large change in elongation at break. Simple explanations for this mechanical property are (1) nanosized effect of fibrous carbon (\approx 100nm), indicating highly increased interface area between filler and rubber when compared to boron nitride and (2) beneficial alignment of fibrous carbons (high aspect ratio) (the degree of alignment of carbon



Fig. 1 (a) and (b) FE-SEM images of highly crystalline carbon nanotubes at different resolutions. Scale bars: $1 \mu m$; (c) and (d) schematic images of carbon nanotube incorporated rubber sheets along the X- and Z-directions, respectively; (e) and (f) FE-SEM images of CNTs 30/rubber composites showing high dispersion of carbon nanotubes along the aligned directions. It is noteworthy that there was no aggregate in rubber matrix, indicating good dispersion of carbon nanotubes.

nanotubes in rubber will be described in detail using WAXD). Furthermore, thermal conductivity of nanotube-added rubber was increased by at least a factor of 1.5 in both directions, while volume resistivity of nanotube-added rubber was drastically lowered by six orders. It is assumed that conductive networks in rubber were formed, resulting in the highly decreased resistivity of the rubber sheet. In this sense, this rubber composite is highly suited to antistatic, electromagnetic shielding, pressure sensor and actuator applications [17].

To study the mechanical properties of nanotubeadded rubber composites in detail, stress-strain curves of 5wt.% and 30wt.% nanotube-reinforced rubber sheet including neat rubber sheet were established (Fig.2). For all samples, the initial modulus (below 10% strain) is abruptly increased as the amount of nanotubes increases. In the case of 5 wt.% added rubber composites, where nanotubes are aligned along the X-direction, the elastic modulus for the sample when force is applied to the alignment direction of carbon nanotubes is increased by approximately two times as compared with the elastic modulus for the sample with vertically applied tensile force. But, with a higher amount of nanotubes, the rubber composites show highly increased initial modulus (stiffness), but reduced tensile strength by ≈ 0.5 and high elongation at break by ≈ 0.4 , possibly due to increased cross-linking intensities.

It is well known that WAXD is a powerful tool for characterizing the degree of crystallinity of CNTs aligned in a polymer matrix [12-14]. Fig.3 shows the X-ray diffraction photographs taken from different X-ray incident directions for the rubber composite filled with 30wt.% CNTs aligned along the *X*direction. This figure includes the azimuthal X-ray intensity profiles. The thinner white arrow indicates the Debye-Scherrer ring of the (002) plane of CNTs.



Fig. 2 (Stress-strain curves of aligned carbon nanotube-filled rubber composites including neat rubber sheet.



Fig. 3 X-ray photographs and azimuthal X-ray intensity profiles for 30wt.%-CNTs filled rubber composites; X-ray incident directions are (a) Z, (b) Y, and (c) X.

Although the Debye-Scherrer ring is of a circular form, the whiteness of the ring is more concentrated in the equatorial direction for Fig.3 (a) and (b), indicating that the CNTs were aligned in the Xdirection as we expected. The degree of orientation of CNTs crystallites in the composite is 0.60, determined from azimuthal profiles of (a) and (b). In the case of the composite filled with 5wt.% CNTs, the selective orientation of CNTs also occurred in the directions we expected, but the degrees of orientation were considerably lower than that of 30wt.% CNTs filled composite. The values were ≈ 0.54 for X-sheet, and 0.44 for Z-sheet, respectively, which means that the degree of orientation for the composite containing 5wt.% CNTs was much lower that that containing 30wt.% CNTs. The difference between 5wt.% and 30wt.% CNTs filled composites may be attributed to the melt viscosity during the rubber milling processing. Since the melt viscosity with higher CNT content is higher, the higher shear force may be generated during milling, which brings about the higher orientation of CNTs. In addition, when filled 30wt.% CNTs, the higher viscosity may prevent the relaxation of aligned CNTs to random orientation, and retain the orientation of CNTs during solidification of the rubber component.

Fig.4 shows the shielding characteristics of the nanotube-filled rubber sheet as compared with those of graphite particle- and ferrite-filled rubber sheets, as a function of frequency. The shielding effect of the



Fig. 4 Frequency dependence of EMI shielding for carbon nanotube-, graphite particle- and ferrite-filled rubber sheets at the same 30 weight percents.

nanotube-filled rubber is prominent, especially in high-frequency bands of several hundred MHz or more. It is expected that the excellent shielding characteristics are mainly due to the formation of a conducting network in an insulating rubber matrix through the incorporation of the highly conductive carbon nanotubes. The required level of the shielding can be varied according to the environment. However, since the nanotube-filled rubber sheet exhibited excellent shielding effects above 60dB at frequencies up to 1GHz, we envisage that the nanotube-filled rubber sheet will be utilized in a wide range of electrical equipments.

4. CONCLUSION

We evaluated the mechanical, thermal, electrical and electromagnetic shielding properties of multiwalled carbon nanotubes incorporated EPDM rubber composite sheet. By varying the amount and alignment of nanotubes in a controllable direction, we can control the mechanical/electrical/thermal/ shielding properties of nanotube/rubber sheet in detail, something that is urgently required from the viewpoint of applications. Alignment of carbon nanotubes in rubber matrix resulted in significant improvements in elastic modulus, thermal and electrical conductivities, especially along the Zdirection. As the amount of nanotubes added increased, rubber composites were transformed into a rigid material, which is reflected in a marked increase of the modulus. Based on WAXD study, it has been determined that conventional rubber technology is quite useful in aligning carbon nanotubes in rubber in a controllable fashion. Furthermore, increased shear force (melt viscosity) caused by the higher amount addition of nanotube (30wt.%) during the milling process gave rise to an improved alignment of CNTs in rubber matrix. Therefore, it is envisaged that judicious selection of amount and the alignment of carbon nanotubes in rubber, will make this material applicable to various fields.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the CLUSTER of Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology.

REFERENCES

- Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press; San Diego, 1996:756-864
- 2) Iijima S. Nature 1991; 354:56.
- Oberlin A, Endo M, Koyama T J Crys Grow 1976; 32:335-349.
- Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. Science 2002; 297:787-792.
- Treacy M, Ebbesen TW, Gibson JM. Nature 1996; 381:678-89.
- Dai H, Wong EW, Lieber CM Science 1996; 272:523-56.
- Ebbesen TW, Lezec H J, Hiura H, Bennett JW, Ghaemi HF, Thio T Nature 1996; 382:54-56.
- 8) Endo M. Chem. Tech. 1998; 18:568-576
- Endo M, Kim YA, Fukai Y, Hayashi T, Terrones M, Terrones H, et al. Appl. Phys. Lett. 2001; 79:1531-1534.
- 10) Thostenson ET, Ren Z, Chou TW. Composites Science and Technology 2001; 61:1899-1912, and references therein.
- 11) Ciesielski A. An introduction to rubber technology. Shrewsbury: Rapra Technology; 1999.
- 12) Kimura T, Ago H, Tobita M, Ohsima S, Kyotani M, Yumura M. Advanced Materials 2002; 14:1380-1383.
- 13) Garmestani H, Al-Haik MS, Dahmen K, Tannenbaum R, Li D, Sablin SS, et al. Advanced Materials, 2003, 15, 1918-1921
- 14) Takahashi T, Yonetake K, Koyama K, Kikuchi T, Macromol Rapid Commun 2003; 24:763-767.
- 15) Endo M, Kim YA, Hayashi T, Nishimura K, Matushita T, Miyashita K, et al. Carbon 2001; 39:1287-1297.
- Heuvel HM, Huisman R, Lind KCJB. Journal of Polymer Science: Polymer Physics 1976:921-940.
- 17) Donnet JB, Bansal RC, Wang MJ. Carbon Black. 2nd ed. New York, NY: Marcel Dekker; 1993.

[付記]

発表誌: Scripta Materialia 54 (2006) 31-35



和田 法明 Noriaki WADA 1974年 入社 R&Dセンター



清山 純史 Junji SEIYAMA 1997年 入社 R&Dセンター

研究論文

省エネコンベヤベルト バンドーエコキャリーの開発

Development of Low Rolling Resistance Conveyor Belt for Saving Energy

藤中 正俊*

Masatoshi FUJINAKA

Recently, environment protection is getting more attention in global viewpoint. New products, which are efficient in saving energy and reducing CO_2 emission, have been developed in many fields of applications. A conveyor belt is one of the applications.

Conveyor belts with long distance and high load capability is becoming larger in size and faster in belt speed. As a consequence, a higher motor power is required to drive the belts. In such applications, a belt with very low rolling resistance is needed to save energy.

Therefore a new product, BANDO ECO-CARRY being excellent in low rolling resistance, has been developed. In this paper some causes of rolling resistance are elucidated, and laboratory tests are verified by consumed energy measurements of an actual belt in the field.

1. 緒 言

近年、地球環境保護のために世界的な規模で、種々の施策が実施されている。省エネルギーを追求し、CO2の排出量を削減する活動もそのひとつである。

コンベヤベルトは、長距離、大容量搬送のニーズに より、大型化、高速化し、所要動力は増大している。一 方で、消費電力の削減は、環境面から非常に重要な課 題となっている。

コンベヤベルトの所要動力を低減し、CO₂排出量を 削減できる省エネコンベヤベルト「バンドーエコキャ リー[®]」を開発したので、その内容について報告する。

2. 理 論

2.1 走行抵抗の発生要因

- コンベヤベルトが走行中に受ける諸抵抗には
- ・コンベヤベルトがローラを乗り越える際に発生するローラ乗り越え抵抗
- ・ベルトの湾曲振動により生じるたるみ抵抗
- ・運搬物がたるみながら通過することによる抵抗
- ・ローラの回転抵抗
- ・シュート部で搬送物がコンベヤベルトに積載されることによる抵抗
- ・ベルトの曲げ(折り返し)抵抗
- ・スクレーパの摩擦抵抗

・搬送物を持ち上げたり降ろしたりするための抵抗 などがある。図1に走行抵抗の発生要因を示す。

* 運搬建設資材事業部



図1 走行抵抗の発生要因

これらのなかで、一般的に、コンベヤベルトがロー ラを乗り越える際に発生する"ローラ乗り越え抵抗"が もっとも大きな比率を占める。但し、この比率は、使 用条件によって異なり、長機長、低揚程の場合、高く なり、短機長、高揚程の場合、低くなる。例えば、機 長1000m、水平のラインでは全抵抗の61%がローラ乗 り越え抵抗となる¹⁾。これを図2に示す。

コンベヤシステム全体の抵抗を低減するためには、 このローラ乗り越え抵抗を低減することが最も効果的 である。



図2 走行抵抗の発生要因の比率

2.2 ローラ乗り越え抵抗

コンベヤベルトがローラを乗り越える際の裏カバー ゴムの応力とひずみの関係を図3に示す。



図3 ローラ乗り越え時の応力とひずみ

図中、Aが接触開始点、Bが最大圧縮点、Cが接触終 了点である。このC点で接触が終了するため、ベルト にかかる荷重は0となり、応力は0となるが、ベルトの 厚みは接触前の厚みには戻らず、まだ圧縮が残ってい る状態となる。その後、Dで接触前と同じ厚みに戻り、 ひずみも0となる。これは、粘弾性体の特徴である荷重 に対して変形が遅れる特性によるものである。弾性体 であればグラフ上のA→BとB→Cは同じ経路となり、 この部分での損失エネルギーは発生しない。コンベヤ ベルトに使用されるゴムは粘弾性体であり、A→Bと B→Cは、異なる経路となる。グラフ中の曲線に囲まれ た領域に相当する面積が損失エネルギーとなり、この エネルギーは通常熱として消費される。この損失エネ ルギーがローラ乗り越え抵抗の原因となる。

なお、図3のABEで囲まれた面積がひずみエネル ギーの総和に相当し、これに占める損失エネルギーの 割合を損失係数と呼ぶ。

2.3 改良方策

調査の結果、ローラ乗り越え時の損失エネルギーを 低減させることにより、省エネ化が可能であることが わかった。

そこで、損失エネルギーを低減させる方策を検討した。材料、構造面について検討した結果、裏カバーゴムの特性を改良することとした。



図4 裏カバーゴム特性改良方策

図4に裏カバーゴム改良方策の考え方を示す。損失 エネルギーを低減させるためには、ひずみエネルギー の総和を低減する方法と、ひずみエネルギーが損失エ ネルギーとなる比率、すなわち損失係数を小さくする 方法が考えられる。ゴムの弾性率を高くすることによ り、ひずみエネルギーの総和は低減できるが、トラフ 性、ベルト寿命に影響を及ぼす可能性が懸念される。そ こで、エコキャリーでは、損失係数を低減させること により、ローラ乗り越え抵抗の低減を実現した。

2.4 ゴム配合の考え方

損失係数を低減させるためには、外力や変形によっ て2次結合が外れ、緩和が起こるのを極力抑える方策を とる必要がある。

上記の方策として、各材料因子でみると以下の通り である。

原料ポリマー・・・側鎖の相互作用を減少させるこ とが必要であり、選択されるものとしては、極性基を 持たないポリマーや末端自由鎖を少なくする意味で分 子量の大きなポリマーである。

補強剤・・・ゴム分子/充填剤表面の物理吸着は、変 形により脱着され、これが応力の緩和現象となって表 れる。この緩和現象を少なくするには、一般的に補強 性の低いカーボンブラックが選択される。

加硫剤・・・架橋密度を上げることによりゴムの緩 和が少なくなる。

従来品は、表カバーゴムと裏カバーゴムは同じ配合 を使用していた。しかし、表カバー側は、搬送物から の刺激を直接受けるため、高い耐摩耗性や耐カット性 が要求されるが、裏カバー側は刺激を直接受けないた め、使用条件が異なる。表カバーゴムは従来品の配合 を使用し、裏カバー側のみに改良配合を適用すれば、耐 摩耗性や耐カット性の制約は緩和される。

これらの考え方より、配合の最適化を実施し、エコ キャリーの裏カバーゴムに改良ゴム(新配合ゴム)を適 用した。

3. 評価方法と結果

ローラ乗り越え抵抗の評価方法は、以下の方法があ る。

- 1) 部材評価:1軸引張試験、粘弾性試験
- 2) 台上評価:走行試験
- 3) 数值解析:FEM解析
- 4) 実機評価:電力測定

実際に、これらの評価を実施し、エコキャリーの開 発と性能の確認を実施した。

3.1 部材評価

部材評価は、ゴム単体の特性を評価した。エコキャ リーは、裏カバーゴムの粘弾性特性を改良し、損失係 数を下げているので、この部分を粘弾性試験により評 価した。

ポリマー種が損失係数に及ぼす影響について、評価 した結果を図5に示す。この結果より、ポリマー種によ り損失係数を低減出来ることが確認できた。

加硫剤を増量し、加硫をタイトにした場合の影響に ついて、評価した結果を図6に示す。この結果より、加 硫をタイトにすることにより、損失係数を低減出来る ことが確認できた。

充填剤種の影響について、評価した結果を図7に示 す。従来品、配合C、配合Dの順で、カーボンブラック の特性である窒素吸着量を小さくしている。窒素吸着 量の小さい方が、損失係数低減には優れている。



これらの検討結果より、エコキャリーの配合を決定

図5 粘弾性試験結果(ポリマー種の影響)







した。決定した配合での1軸引張試験結果を図8に、粘 弾性試験結果を図9に示す。



エコキャリーは、従来品と比較して、弾性率はほぼ 同じで、損失係数を1/3まで低減させた。

3.2 台上評価

走行試験は、ベルトを2軸または3軸で走行させ、搬送物に相当する荷重をベルトの搬送面側に与え、キャ リヤローラに発生する水平方向の荷重を測定した。走 行試験機を図10に示す。



図10 走行試験機

走行試験は、配合、構造を変量したベルトを作製し、 測定を実施した。また、ベルト幅方向についてトラフ は考慮せずに、水平な状態とした。

走行試験結果を図11に示す(従来品を100とした場合 の指数で表示)。 走行試験の結果より、配合の改良に よる効果が最も大きいことが確認できた。走行試験の 結果、エコキャリーは、弊社従来品に対して、ローラ 乗り越え抵抗を50%低減させた。



3.3 数值解析

ローラ乗り越え抵抗低減のメカニズムの検証と低減 効果の予測のため、FEM 解析を実施した。解析は、走 行試験、実機をそれぞれ実施した。

走行試験の解析モデルは、対称条件を使用して、1 ピッチの1/4をモデル化した。解析モデルを図12に、応





図13 走行試験 FEM 解析結果(応力分布)

力分布を図13に示す。

FEM解析の出力はひずみエネルギーとし、この値か ら損失エネルギーを求め、これをローラ乗り越え抵抗 の指標とした。

走行試験結果とFEM解析結果の相関を図14に示す (従来品を100とした場合の指数で表示)。

これらの結果から、走行試験結果とFEM解析結果に は相関があり、理論的にも走行抵抗が低減することが 確認された。したがって、このFEM解析モデルを実機 の効果予測へ適用した。



図 14 走行試験と FEM 解析の相関

実機の解析モデルは、走行試験の解析モデルと同様 に対称条件を使用して、ローラ1ピッチの1/4をモデル 化対象とした。解析モデルを図15に示す。



図 15 実機 FEM 解析モデル

解析手順は、ベルトをフラットな状態でモデル化し、 自重、張力を与えた。この状態でトラフローラに回転 を与え、トラフ形状を再現した。最後に搬送物の荷重 を与えて、実機での使用状態を再現した。図16に解析 手順を、図17に応力分布を示す。

従来品とエコキャリーで損失エネルギーを比較した 結果を図18に示す。



図16 実機 FEM解析手順



図17 実機 FEM 解析結果(応力分布)



図18 実機 FEM 解析結果(損失エネルギ比較)

損失エネルギーは、従来品に対して約1/3になって いる。しかし走行試験結果では、ローラ乗り越え抵抗 は、従来品に対して約1/2となった。これは走行試験で は、ローラの回転抵抗等のFEM解析上で考慮されてい ない要因が測定値に含まれているためと考えられる。

この解析モデルには、ベルト構造(コード径、カバー ゴム厚、ベルト自重等)、各部材の材料定数、使用条件 (ローラ径、ピッチ、トラフ角、張力、搬送量等)が設 定できるため、数式による予測に対して、精度のよい 予測が可能となる。

キャリヤローラ径140mmを基準とした場合のひずみ エネルギーを図 19 に示す。



3.4 実機評価

エコキャリーの省エネ効果を実機により確認した。 従来品との比較を行うため、帆布コンベヤベルトの事 例では、従来品とエコキャリーの長さを各々1/2にし て、スチールコードコンベヤベルトの事例では、取替 前の従来品と取替後のエコキャリーでそれぞれ測定を 実施した。使用条件を明確にするため、搬送量の測定 を同時に実施した。

3.4.1 帆布コンベヤベルトの事例

表1にベルト仕様と使用条件を示す。

表1 帆布コンベヤベルトの仕様と使用条件

	ベルト幅	1600mm
ベルト仕様	心体	帆布
	強力	1500N/mm
	表裏カバー厚	6.5 × 2.5mm
	水平機長	350m
佳田女仲	運搬量	2800t/h
使用采针	揚程	12m
	ベルト交換状況	全長の約 1/2 をエコ キャリーで中入れ

このラインはモータ3台で駆動しているが、このうちの1台の電力を測定した。電力測定結果を図20に示す。



図20 実機測定結果(帆布コンベヤベルト)

従来品が全量キャリヤ側を走行している場合に電力 値が最大となり、エコキャリーが全量キャリヤ側を走 行している場合に電力値が最小となった。

搬送量の時間波形と電力値の時間波形が全体的に一 致したこと、電力値の変動周期とベルトの変動周期が 一致したことより、測定した電力値の周期的な変動は エコキャリーの省エネ効果によるもの判断され、その 効果は5%減となった。CO₂排出量の削減効果は、モー タ3台分で、4.61kg/hとなる。

3.4.2 スチールコードコンベヤベルトの事例 表2にベルト仕様と使用条件を示す。

表2	スチー	ルコンベヤベル	トの仕様と使用条件	4
----	-----	---------	-----------	---

	ベルト幅	900mm
ベルト仕母	心体	スチールコード
ハルト仕様	強力	2500N/mm
	表裏カバー厚	7.0 imes 5.0mm
	水平機長	8800m
庙田冬仲	運搬量	1200t/h
使用采什	揚程	20.8m
	ベルト取替状況	全長の1/3 がエコ キャリー残りは他 社製省エネベルト で全量取替

このラインでは、モータ4台で駆動しているので、各 モータの電力を測定し、全体の電力を求めた。電力測 定結果を図21に示す。取替後は3社のベルトが走行し ているため、それぞれの位置関係で電力値が異なる結 果となった。この電力値の変動はベルトの周期と一致 しており、ベルトの影響によるものと判断した。それ ぞれの状態での位置関係と電力値の結果を図22に示 す。



図21 実機測定結果(スチールコードコンベヤベルト)



図22 ベルト位置関係による電力測定結果

以上の結果から、エコキャリーが全長使用された場 合の効果を求めると、17%減であった。この評価は、取 替前後の比較で、取替前のベルトは20年以上使用した ベルトであり、経年変化によるゴム硬化の影響が含ま れる。

図23にゴムの弾性率の経年変化を示す。これは、ゴ ムの試験片に熱劣化加速試験により使用年数に相当す る刺激を与えたものである。経年変化により弾性率は 大きくなり、従来仕様のベルトにおいても、ローラ乗 り越え抵抗が低減し、新品同士の比較では30%程度の 電力低減効果があると推定される。

CO₂排出量の削減効果は、稼働時間を3000時間/年 とすると、取替前後で170 t/年となり、非常に大きな 効果となる。



図23 カバーゴム弾性率 経年変化

4. 省エネ効果の予測

エコキャリーは、ローラ乗り越え抵抗を低減するこ とにより、省エネを実現しているが、全抵抗に対する ローラ乗り越え抵抗の比率は、使用条件によって異な る。

相対的な効果では、機長が長く、揚程が低いライン

表3 予測に用いた条件

ベルト仕様	ベルト幅	900mm
	運搬量	800t/h
使用条件	ベルト速度	180m/min
	キャリヤローラピッチ	1.2m



図 24 機長と揚程が変化した場合の省エネ効果予測値

では、ローラ乗り越え抵抗の比率が高くなるため、大 きな効果が期待できる。

表3の使用条件において、機長と揚程が変化した場 合の相対的な省エネ効果の予測値を図24に示す。

この結果から、機長100m程度であっても、揚程が低 ければ10%以上の省エネ効果が得られることが予測さ れる。

また、省エネ効果の絶対値は、揚程に関係なく、機 長に比例することが確認できる。

5. まとめ

バンドーエコキャリーは、短機長の帆布コンベヤベ ルトから、長機長のスチールコードコンベヤベルトま で様々な納入実績があり、その納入ラインにおける電 力測定の結果より、CO₂排出量削減に非常に有効であることが確認された。

主に帆布コンベヤベルトが使用される短機長のラインの場合は、所要動力が小さく、省エネ効果の絶対値、 比率とも小さいが、多数のラインに使用すれば、全体として大きな省エネ効果が得られる。

エコキャリーでは、走行抵抗が低減することにより、 ベルトの最大張力が低減される。すなわち、条件によ り、安全率を確保したまま、張力を下げることも可能 である。また、新規の設備の場合、これらを考慮する ことにより、設備側のコストも抑えることが可能とな る。

参考文献

 M. Herger and A. Hintz: bulk solids handling, Vol.13, No.4, 749 (1993)



藤中 正俊 Masatoshi FUJINAKA 1991年 入社 運搬建設資材事業部

The Thermal and Mechanical Properties and the Ionic Conductivity of Cationic Polyurethane Elastomers with Pendant Trimethylammonium Group

トリメチルアンモニウム基をペンダンド修飾したカチオン性ポリウレタン エラストマーの熱特性、機械特性、及び導電性の研究

Kyoko HIRAOKA ^{*1}	Masafumi TAKESUE*2	Tetsuo YOKOYAMA*3
平岡 教子	武居 正史	横山 哲夫

ポリエーテル鎖の種類やイオン基濃度の異なるトリメチルアンモニウム基をペンダンド修飾したカチオン性ポリ ウレタン(PU)エラストマーを、プレポリマー法で合成した。ポリオールにはポリ(オキシテトラメチレン)グリコー ル(PTMG)、ポリ(オキシプロピレン)グリコールを用いた。ジイソシアナートには2,4-トリレンジイソシアナート を用いた。鎖延長剤には1,1,1-トリメチロールプロパン、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、及びカチオン 基を主鎖に持つヨウ化3-トリメチルアンモニウム-(1,2-プロパンジオール)を用いた。示差熱測定、動的粘弾性測 定、引張試験、複素インピーダンス測定を行い、ポリオールの種類、イオン基の濃度、イオン基の位置がエラストマー の物性に及ぼす影響を議論した。イオン基濃度の増加に伴い、PTMGソフトセグメントからハードセグメントが偏析 した。この傾向はPPGソフトセグメントでは顕著に見られなかった。ペンダントされたアンモニウム基を持つPUエ ラストマーはミクロ相分離構造を示したが、主鎖にアンモニウム基を持つものは、ほぼ均質な構造を示した。イオン 導電性は室温で10⁻¹⁰S cm⁻¹、100℃で10⁻⁷S cm⁻¹を示した。導電性の温度依存性は Vogel-Tamman-Fulcher 式に従っ た。

1. INTRODUCTION

Polyurethanes (PUs) are very versatile industrial materials which have been developed during these seventy years and have been applied in various fields as foams, coatings, adhesives, elastomers, fibers, synthetic leathers, etc. Even on elastomers, PUs have been applied in many fields by putting its superior mechanical properties, abrasion resistance, and oil resistance to practical use. Elastomers are insulating material in general and PU elastomers also. However, as the electronic devices advance in recent years, elastomers used for roller and cleaning blade inside of electronic camera have been needed to have the conductivity of semiconductor level $(10^{-7} - 10^{-10})$ S cm^{-1}). In such applications, PU elastomers have been used for their good abrasion resistance and low compression set. It is considerable that PU elastomers will be needed to have conductivity of much higher level in future.

One method to improve conductivity of PU elastomers is to introduce ionic conductivity. In general, polyether-based PU elastomers can be complexed with electrolytes such as LiClO_4 to give ionic conductivity. There have been various investigations of PU-electrolyte complexes^{1,2)}. However, the use of high concentration of electrolytes leads to the loss of elasticity. The use of solvent is usually essential to complexing PU elastomers with electrolytes, which is disadvantage for the industrial production. Other semiconductor type of PU elastomers is ionic PU elastomers.

PU ionomers have been the important field of ionic PU elastomers. In general, ionomers are thermoplastic materials containing up to ~10% of ionic comonomers and are thus insoluble in water in most cases. PU ionomers are classified into (a) PU cationomers^{3–7)} and (b) PU anionomers^{8,9)} depending upon whether positive or negative ion is contained in main chain or pendant chain, and (c) PU zwitter ionomers¹⁰⁾ containing both the positive and negative ions.

For the syntheses of PU cationomers, it is the popular route to use the chain extenders of short-

^{*1} 長崎大学環境科学部

^{*2} 開発事業部

^{*3} 玉木女子大学

Abbreviation	Description	Supplier
TDI	2,4-Tolylene diisocyanate	Nippon Polyurethane
		Industry Co., Ltd.
PTMG	Poly(oxytetramethylene) glycol	Hodogaya Chemical
	$\overline{M}_{n} = 980$	Co., Ltd.
PPG	Poly(oxypropylene) glycol	Sanyo Kasei Industry
	$\overline{M}_{n} = 880$	Co., Ltd.
TMP	1,1,1-Trimethylol propane	Tokyo Kasei
		Kogyo Co., Ltd.
EMP	2-Ethyl-2-methyl-1,3-propanediol	Tokyo Kasei
		Kogyo Co., Ltd.
BD	1,4-Butanediol	Wako Pure Chemical
		Industiries, Ltd.
DMP	3-Dimethylamino-1,2-propanediol	Tokyo Kasei
		Kogyo Co., Ltd.
MEA	N-Methyldiethanolamine	Wako Pure Chemical
		Industiries, Ltd.
	Methyl iodide	Wako Pure Chemical
		Industiries, Ltd.

Table 1 Materials

chain diols containing tertiary amine group, and quarternize the formed PU with acids or alkyl halides^{3,11)}. However, the use of solvent is inevitable in this route. In recent studies^{6,8,12} synthetic route that uses prequarternized diol is adopted. The advantages of prequarternization before the formation of PU elastomers are the realization of synthesis in nonsolvent system and the easy control of content of ionic group in PU elastomers. Several researchers have investigated structure-property relationships in such systems, where the quaternary ammonium group is in the PU backbone.

Short-chain diols with pendant pyridinium halides were used by Vilenskii *et al.*¹³⁾ to synthesize PU cationomers directly. The effects of the neutralizing anion on polymer morphology and thermal properties were investigated. Varma and co-workers¹⁴⁾ have prepared PU cationomers by using 3-trimethylammonium-(1,2-propanediol)iodide as the chain extender, but properties of the obtained PU cationomers were not reported. Goddard and Cooper^{15–17)} have synthesized PU cationomers with pendant trialkylammonium groups by using ionic chain extenders. They have investigated the morphology and properties of their PU cationomers as a function of ion content, the length of alkyl group,

and neutralizing anion.

As described above, there have been various investigations of PU ionomers, which are thermoplastic polymers. However, very little work is currently available in the published literature on the thermosetting ionic PU elastomers. The research of the thermosetting ionic PU elastomers is needed in PU industry with anticipation of their improved properties. On the other hand, we have reported the synthesis and properties of thermosetting cationic PU elastomers that were prepared by using ionic chain extender with quaternary ammonium group in backbone^{18,19}.

On the background described above, this study intends (1) to use cationic short-chain diol with pendant quaternary ammonium group as chain extender, (2) to synthesize cationic PU elastomers containing different polyethers and different content of ionic group by nonsolvent technique, and (3) to examine the thermal and mechanical properties, and the ionic conductivity of the obtained cationic PU elastomers, and to compare with the corresponding cationic PU elastomers with quaternary ammonium group in backbone.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Materials used in this study are described in Table 1 with their abbreviations. Polyols were dried and degassed at 65°C under vacuum for 3h before use. Chain extenders were dried likewise before use. Other materials were used as received.

2.2 Preparation of Cationic Diols Containing Quaternary Ammonium Group

Methyl iodide was added slowly with stirring to 3-dimethylamino-1,2- propanediol (DMP) or *N*methyldiethanolamine (MEA) at room temperature under nitrogen atmosphere to yield 3-trimethylammonium-(1,2-propanediol) iodide (TMPI) or *N*dimethyldiethanolammonium iodide (MEAI). The detail of the preparation was described in the previous paper¹⁹⁾. The formation of TMPI and MEAI were confirmed by the results of elementary analysis and NMR spectra.

2.3 Preparation of Cationic Polyurethane Elastomers

Cationic PU elastomers with pendant ammonium group were synthesized by a two-step addition reaction outlined in Figure 1. The NCO-terminated prepolymers were prepared by the reaction of TDI with polyols at a molar ratio of NCO/OH = 2/1 under dry nitrogen atmosphere for 15–30 min. Polyols used were PTMG and PPG. The reaction was carried out at 65–75°C without any catalyst, and terminated



Cationic Polyurethane Elastomers

Fig. 1 Two-step synthesis of cationic polyurethane elastomers.

when the resulting isocyanate content of prepolymer determined by the amine equivalent method reached expected value. After the prepolymer was degassed under vacuum to remove any possible air bubbles, the mixture of chain extenders (TMP, EMP, and TMPI) was added to the prepolymer at a molar ratio OH/NCO = 0.9. The reaction was carried out at 80-100°C for 1–10 min with high speed stirring, then the reaction mixture was cast in a mold kept at 100°C. After standing in an oven at 100°C for 1-3h, the cationic PU elastomer was demolded, and then postcured in a oven at 100°C for 24h. The composition of mixed chain extenders was as follows, whose 30mol% [OH] was of TMP, and other [OH] was of EMP and TMPI. The degree of ionization of the samples was controlled by regulating the fraction of EMP and TMPI. Cationic PU elastomers with ammonium group in backbone were prepared by using BD and MEAI as substitutes for EMP and TMPI, respectively. The composition ratios of the chain extenders are shown in Table 2.

The samples were designated in the following manner: 10T-PN-0.6. The first alphabet of the mnemonic code refers to the polyol type ("T" for PTMG and "P" for PPG), the second alphabet refers to ionic chain extender ("PN" for TMPI, "BN" for MEAI: PN means pendant N⁺ and BN backbone N⁺); the first figures, 10, indicates the molecular weight 1000 of the polyols, and the last figures is the weight percentage of quaternary ammonium calculated from theoretical values.

2.4 Characterization

Equilibrium water sorption in 20 and 90% relative humidity at 25°C was measured by weighing at an appropriate time interval until constant weight was reached. The percentage of water sorption was calculated from the weight difference between the wet and dry samples.

Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out with a Seiko DSC 210 at the heating rate of 10° C min⁻¹.

Rheometrics RSA II (Rheometrics for East) was used to obtain dynamic mechanical data at temperatures ranging from -150 to 200° C at 0.1% of strain, the frequency of 10 Hz (62.8 rad s⁻¹), and the heating rate of 2°C min⁻¹. The size of test piece was 40 mm long, 5 mm wide, and 1 mm thick.

Hardness was measured by means of Type A Durometer according to JIS-K6253.

Tensile strength and elongation at break were

measured by means of a Shimadzu Universal Testing Machine, Model AGS-100 at a crosshead speed of 500 mm min⁻¹ (JIS-K6251). The standard dumbbell-shaped die III was used to cut specimen from the test sheets.

Ionic conductivity was determined by complex impedance measurement. The impedance measurements with alternating current were carried out with 5020 frequency response analyzer (NF instruments)-a potentiostat/galvanostat Electric 2000 (TOHO technical research) system in the frequency range from 10 mHz to 20 kHz. The test sheets (1 mm thick) were cut to 25×25 mm size and then Au was deposited at both sides to form two Au electrodes (the diameter is ca. 11 mm). The test specimen was kept in a temperature-controlled glass vessel, which was flushed with nitrogen gas. The temperature dependence of the conductivity was measured in the range from room temperature to around 150°C. The ionic conductivity of the samples was calculated by eq. 1

$$\sigma = \frac{d}{R_{\rm B}S} \tag{1}$$

where d (cm) is the thickness of the samples, S (cm²) is the area of the Au electrode, and $R_{\rm B}$ (Ω) is the bulk resistance of the samples. The test specimens were dried at 50°C in a vacuum oven over 2h before all measurements.

3. RESULTS

3.1 Appearance and State of Samples

The appearance of the samples was summarized in Table 2. All the samples were elastomers at room temperature. The transparency of the samples decreased with increasing degree of ionization. The degree of transparency varied with polyols and chain extenders.

The unionized samples are colorless and transparent, suggesting little or no aggregation of hard segments. With increasing ion content, PN series lost transparency at lower ion content than BN series.

3.2 Water Sorption

Table 2 also shows the percentage of water sorption of the samples. The water sorption increased with increasing ionization for all the samples measured. This is clear evidence that ionic groups were incorporated systematically into the cationic PU elastomers. Though all the samples show similarly low values of water sorption when relative humidity is low, 10P series show larger values than those of 10T series at the corresponding ion content when relative humidity is high. The order, PPG > PTMG, agrees with the ether concentration of the samples. The position of ammonium groups, whether in

		Co	mpositio	on					Water s	orption
Sample code	_	(0	H mol 9	%)		[N ⁺]	[ether group]	Appearance	(w	t %)
	TMP	EMP	TMPI	BD	MEAI	(wt %)	$(\times 10^{-4} \text{ mol/g})$		20 RH%	90 RH %
10T-PN-0	30	70	0			0	87	Colorless, transparent	1.3	3.2
10T-PN-0.2	30	45	25			0.20	85	Dark yellow, opaque	1.4	3.5
10T-PN-0.4	30	25	45			0.37	84	Dark yellow, opaque	1.7	3.9
10T-PN-0.6	30	0	70			0.58	82	Dark yellow, opaque	1.7	4.6
10T-BN-0	30			70	0	0	88	Colorless, transparent	1.0	2.7
10T-BN-0.2	30			45	25	0.21	85	White, translucent	1.2	3.3
10T-BN-0.4	30			25	45	0.39	83	White, opaque	1.2	4.0
10T-BN-0.6	30			0	70	0.58	81	White, opaque	1.3	4.7
10P-PN-0	30	70	0			0	103	Colorless, transparent	1.0	3.7
10P-PN-0.2	30	45	25			0.23	100	Yellow, translucent	1.0	4.9
10P-PN-0.4	30	25	45			0.42	98	Yellow, opaque	1.3	5.7
10P-PN-0.6	30	0	70			0.63	96	Yellow, opaque	1.5	6.8
10P-BN-0	30			70	0	0	104	Colorless, transparent	0.9	4.1
10P-BN-0.2	30			45	25	0.23	101	Light yellow, translucent	1.2	5.2
10P-BN-0.4	30			25	45	0.42	99	Yellow, translucent	1.1	5.4
10P-BN-0.6	30			0	70	0.62	96	Yellow, translucent	1.3	6.0

Table 2 Compositions and various properties of cationic polyurethane elastomers

pendant or in backbone, had no effect on water sorption.

3.3 Differential Scanning Calorimetry

DSC thermograms for 10T series are shown in Figure 2. The thermal transition data for all the samples are given in Table 3.

It was observed that each sample exhibited single glass transition based on soft segment transition. 10T-BN series and 10T-PN-0.6 showed, in addition to T_{o} , a small exothermic peak near -20 or -30°C respectively, indicating recrystallization of the PTMG segments. The peak temperature of recrystallization of BN series is slightly higher than that of PN-0.6. This may be the result of enhanced mixing of PTMG with ionic segment, which will delay the beginning of micro-Brownian motion of chain. The peak area is apparently large for BN series. That is, 10T-BN series recrystallize more easily than 10T-PN series after glass transition. This is probably because the constraint of chain by aggregation of hard segments in BN series is weaker than in PN series. 10P series (not shown in Figure 2) based on noncrystalline PPG naturally showed no recrystallization peak.

3.4 Dynamic Mechanical Thermal Analysis

The effects of ion content, pendant ammonium group, and polyether species on dynamic mechanical properties are illustrated in Figures 3 and 4. Recrystallization of PTMG segment which was detected in DSC measurement was not reflected in DMTA because its extent was small. T_{α} , the peak temperatures of the loss modulus (E''), which correspond to the T_g of the soft segment, is summarized in Table 3.

As for the loss modulus (E''), 10T series exhibited a small peak at -135° C. This peak is attributable to the crankshaft motion of methylene sequence in PTMG segments. This peak was not observed for 10P series.

As shown in Figure 4, ionization results in a broader transition and narrower or diminished rubbery plateau, which indicates the samples have multiphase structure. The behavior of the samples of 0.2 and 0.4 series was intermediate between that of unionized polymers and 0.6 series.

3.5 Mechanical Properties

The hardness, the tensile strength, and the elongation at break of the samples are shown in Table 4.

Table 3 Thermal transition data

	D	SC resu	lts	DMTA results
Sample	$T_{\rm g}$	$\Delta T_{\rm g}$	ΔCp	T_{α}
	(°C)	(°C)	$(J/K \bullet g)$	(°C)
10T-PN-0	-41.9	49.9	0.75	-27
10T-PN-0.2	-45.8	40.9	0.53	-39
10T-PN-0.4	-51.3	37.6	0.47	-43
10T-PN-0.6	-60.7	31.7	0.44	-45
10T-BN-0	-41.1	35.8	0.60	-31
10T-BN-0.2	-48.2	31.6	0.49	-39
10T-BN-0.4	-51.3	32.2	0.47	-43
10T-BN-0.6	-55.2	34.4	0.44	-47
10P-PN-0	-8.2	18.6	0.63	-3
10P-PN-0.2	-11.3	22.5	0.66	-7
10P-PN-0.4	-11.4	34.4	0.61	-7
10P-PN-0.6	-12.9	33.8	0.55	-7
10P-BN-0	-12.9	18.1	0.69	-7
10P-BN-0.2	-14.5	21.0	0.79	-11
10P-BN-0.4	-15.3	25.7	0.74	-11
10P-BN-0.6	-14.5	41.4	0.79	-11



The increase of hardness with increasing ionization is considered to be the results of pseudocrosslinking effect due to coulomb interaction, and reinforcement effect due to the aggregation of ioncontaining segment.

The tensile strengths of 10T series are generally higher than those of 10P series. The order is reasonable, since the crystallization due to orientation of PTMG chain on stretching is easier than that of PPG chain. As for BN series, increasing the ionization results in increasing tensile strength. As



Fig. 4 E' and E'' for cationic polyurethane elastomers with 0.6 ionization level: —— 10T-PN; ------ 10T-BN; …… 10P-PN; ---- 10P-BN.

Table 4 Mechanical properties

		Tensile	Elongation
Sample	Hardness	strength	at break
	(JIS-A)	(MPa)	(%)
10T-PN-0	59	20	370
10T-PN-0.2	60	26	590
10T-PN-0.4	65	27	590
10T-PN-0.6	72	21	710
10T-BN-0	66	8.7	390
10T-BN-0.2	68	15	380
10T-BN-0.4	74	34	410
10T-BN-0.6	81	39	400
10P-PN-0	56	11	470
10P-PN-0.2	60	8.5	480
10P-PN-0.4	63	8.0	610
10P-PN-0.6	69	10	590
10P-BN-0	55	4.9	320
10P-BN-0.2	54	11	430
10P-BN-0.4	63	31	500
10P-BN-0.6	69	43	460

for PN series, tensile strength remained at almost the same level with increasing ionization. This is because the measurement temperature of mechanical properties was room temperature, which is located in transition region.

PN series showed greater values of elongation at break in comparison with BN series.

3.6 Ionic Conductivity

The unionized samples have so great complex

Table 5 Ionic conductivity of cationic polyurethane elastomers

Sample code	Conductivity (S cm^{-1})		
	at 25°C	at 100°C	
10T-PN-0.2	$7.8 imes 10^{-11}$	4.6×10^{-8}	
10T-PN-0.4	1.2×10^{-10}	7.8×10^{-8}	
10T-PN-0.6	1.1×10^{-10}	1.1×10^{-7}	
10T-BN-0.2	4.8×10^{-10}	5.6×10^{-8}	
10T-BN-0.4	3.1×10^{-10}	1.6×10^{-7}	
10T-BN-0.6	1.7×10^{-10}	1.2×10^{-7}	
10P-PN-0.2	1.0×10^{-11}	6.9×10^{-8}	
10P-PN-0.4	4.7×10^{-11}	1.7×10^{-7}	
10P-PN-0.6	5.4×10^{-11}	1.8×10^{-7}	
10P-BN-0.2	5.5×10^{-11}	8.8×10^{-8}	
10P-BN-0.4	$1.0 imes 10^{-10}$	1.7×10^{-7}	
10P-BN-0.6	1.5×10^{-10}	2.6×10^{-7}	



Fig. 5 Temperature dependence of ionic conductivity for cationic polyurethane elastomers with 0.6 ionization levels: ● 10T-PN; ○ 10T-BN; ▲ 10P-PN; △ 10P-BN.

impedance that this exceeds the measuring limit. The Cole-Cole plot did not show full semicircle until temperature was elevated. From high temperature measurement, the ionic conductivity was presumed to be 10^{-14} – 10^{-12} S cm⁻¹.

Table V shows the ionic conductivity of the samples at 25 and 100°C, and Figure 5 shows the

temperature dependence of the ionic conductivity of 0.6 series. The other series showed similar dependence.

4. DISCUSSION

4.1 Microstructure of unionized samples

The appearances of unionized samples are colorless and transparent without regard to 10T or 10P and to PN or BN. The structures of those samples are considered to be homogeneous in optical level. In DSC measurement only glass transition was observed at relatively low temperature. In DMTA spectra also, unionized samples showed single transition followed by rubbery plateau, suggesting that they have homogeneous amorphous structures. It is considered that cross-linking (in all samples) and side chain (in PN samples) prevent aggregation of hard segments.

Reflecting the flexibility of polyether chain, T_g and the corresponding T_{α} of unionized 10T samples (PN and BN) is considerably lower than those of unionized 10P samples (PN and BN).

By making comparison between PN samples (10T and 10P) and BN samples (10T and 10P), both the T_g and T_{α} stay respectively at almost same temperature range in the case of 10T samples. In the case of 10P samples, PN sample showed slightly higher temperature than that of BN sample. This is probably because the mixing of PU hard segments with polyether soft segments is promoted by the shorter length of chain extender (EMP) than that of BD.

The slopes of the transition region in DMTA spectra of 10P samples are steep, which is typical for amorphous homogeneous structure. Compared with 10P samples, 10T samples showed relatively gentle slope. Because the temperature width of transition region is related to the wideness of the distribution of relaxation mechanisms, the values of temperature range of T_g , ΔT_g , of 10T samples are considerably larger than those of 10P samples. As for 10T samples, ΔT_g of PN sample is larger than that of BN sample, suggesting the increased inhomogeneity. As for 10P samples, there is no difference of ΔT_g between PN and BN sample.

From these observations, it is considered that though both the unionized 10T and 10P samples have amorphous homogeneous structure, 10T samples have a little inhomogeneity in soft micro-phase compared with 10P samples, and that PN sample of 10T has enhanced inhomogeneity compared with BN sample of 10T.

4.2 Microstructure of ionized samples

In this study ions were introduced by substituting chain extender from EMP to TMPI in PN series and from BD to MEAI in BN series.

As the content of ion increased, transparency of the samples decreased. It is suggested that the inhomogeneity increased by the aggregation of ionic segments through coulomb force. However, the opacity is different between polyether species. The opacity of 10T series is larger than that of 10P series. Compared with PTMG chain, PPG chain with shorter spacing of ether groups is considered to have larger power of mixing with ion-containing segments. Opacity of PN series that contain ion at pendant chain is enhanced compared with BN series that contain ions at backbone chain. This seems to be the result of enhanced aggregation of hard segment with ion-containing pendant and enhanced micro-phase separation.

Among the DSC results in Table 3, T_g is originated from the soft micro-phase rich in polyether segment. Though, in general, the introduction of ion has the effect of elevation of T_g due to the decrease of chain flexibility and to the increase of interchain interaction, T_g lowered with increasing ion content for every series. T_{α} observed in DMTA also lowered in the similar manner.

As for 10T series, with increasing ion content, T_g 's of both the PN and BN series lowered and approached that of pure PTMG (-80°C). At the low level of ion content, T_g 's are in the same level, but at 0.6 series T_g of PN is lower than that of BN. As for 10P series, the lowering of T_g with increasing ion content is small. It is probably because 10P series have relatively high polarity so that the demixing will not proceed appreciably.

The results mean that in parallel with the diversification of the structures of micro-phases, the purity of polyether in soft micro-phase increases through enhanced demixing of hard segment (ion-containing segment and PU segment). The extent of demixing of hard segment from soft polyether micro-phase depends on sample series.

The hard segment content and the structure of PTMG-rich micro-phase seem to be various. Though ΔT_g corresponds to the diversity of transition mechanisms in soft segment-rich micro-phase, the

situation is observed more clearly in DMTA spectra. The relation of the width of transition region to the increase of ion content differs among sample series. As for 10T series, the transition region has much more gentle slope and much wider temperature range compared with that of unionized sample. As for 10P series, the slope of transition region remains slightly gentler than that of unionized sample.

The situation of E' after transition remarkably differs between PN and BN series. As for both the 10T and 10P series, E' of PN series do not show clear rubbery plateau and continues to decrease until flow region. After transition the slope of E' of 10T-PN succeeds to that of transition region, and the slope of 10P-PN becomes much gentler than that of transition region. In contrast to PN series, BN series show clear rubbery plateau.

Transition intensity of T_g , which is ΔCp , Ccorresponds to the quantity of the phase that undergoes transition, that is, the quantity of transition mechanisms that undergo transition. The relation between the value of ΔCp and the increase of ion content also depends on sample species. As for 10T series, ΔCp 's decrease with increasing ion content. As for 10P series, the value of ΔCp of PN series does not vary between 0.2 and 0.4 but that of 0.6 decreases. Reversely, the value of BN series slightly increases. That is, as for 10T series the quantity of polyether-rich soft micro-phase decreases owing to the demixing of hard segment. As for 10P series, the quantity of PN series tends to decrease and that of BN series tends to increase.

The temperature of the beginning of flow region of PN series is lower than that of BN series.

From these, the following are considered.

- (1) As for 10T series, as the ion content increases, the demixing of polar (including ionic) hard segment from PTMG soft segment proceeds to various extent. The distribution of inhomogeneity of micro-phases becomes broad. On the one hand aggregation of hard segment proceeds, on the other hand PTMG-rich soft micro-phase becomes purer but its quantity decreases. The extent of the above structural change of PN series is greater than that of BN series.
- (2) As for 10P series, as the ion content increases, the similar structural change occurs but its extent is smaller than that of 10T series.
- (3) PN series of both the 10T and 10P have the micro-multiphase structure in which the extent

of micro-aggregation of hard segments continuously varies from low to high, but the strength of aggregation is weak. Contrary to this, BN series have the structure in which the mixing of soft with hard segments proceeds to a considerable extent and give homogeneous rubbery phase after glass transition.

4.3 Ionic conductivity

In general²⁰⁾, the ionic conductivity (σ) in solid is expressed by eq. 2

$$\sigma = nq\mu \tag{2}$$

where *n* is carrier concentration, *q* charge, and μ mobility of carrier ion. In order to increase σ , it is necessary to increase n and μ . To increase μ , the transportation of ion in polymer should become easy. Generally, the micro-Brownian motion of polymeric chain with low $T_{\rm g}$ is active and promotes the transportation of ion. To increase n, it is necessary to increase the number of introduced ion and to give the structure that promotes the dissociation of ion pair. So far as the structure of ion is the same, the dissociation of ion pair will be enhanced by dielectric constant of matrix. increasing the Therefore, the increase of polar groups such as ether group will increase n. Accordingly, if the system is isotropic it is expected that ionic conductivity will be increased by the increase of ion content, the increase of the dielectric constant of matrix, and the lowering of $T_{\rm g}$.

In this study, the change of conductivity with increasing ion concentration at 25°C is considered as follows.

As for 10T-PN series, the conductivity does not change appreciably with the change of ion concentration. T_g is lowered with increasing ion concentration, but the lowering of T_g is the result of inhomogeneity brought by demixing and ion aggregation. The inhomogeneity is promoted with increasing ion concentration and will cause the decrease of conductivity. The actual conductivity will be determined by these contradictory effects.

As for 10T-BN series, the conductivity decreases with increasing ion concentration. Since the inhomogeneity of 10T-BN series is not so large as that of 10T-PN series, 10T-BN series show relatively high conductivity at 0.2 of ion concentration. However, as ion concentration increases, the inhomogeneity of structure is promoted and the conductivity decreased.

As for 10P series, the conductivity of both the PN and BN series increases with increasing ion concentration. It is considered that the inhomogeneity of the structure is not significant. Though 10P series have larger polarity compared with 10T series, which make the dissociation of ion pair easier and inhomogeneity of structure weaken, the conductivity is low. This is considered to be due to the high T_{g} .

As temperature is elevated from 25 to 100°C, the conductivity of all series increases about 1000 times, reaching equally high level. Two things are noted from the result of 100°C. Firstly, though the conductivity of 10T-BN series at 25°C decreases with increasing ion content, it increases at 100°C. That is, at 100°C the conductivity of all series tends to increase with increasing ion content. As seen in Figure 4, BN samples are in rubbery state and the aggregated structures of PN samples are mostly loosened at this temperature. It is considered that the micro-Brownian motion of polymer chain becomes so active that the effect of $T_{\rm g}$ can be ignored. The loosening of aggregated structure may also contribute to the increase of conductivity. Owing to these reasons, the conductivity of all the series is considered to be governed basically by the increase of ion content as in homogeneous structure.

Secondly, contrary to the result at 25°C where 10T series showed higher conductivity than that of 10P series, the situation becomes reverse at 100°C and 10P series show slightly higher value. This is also explained as the result that the 10T series approximate homogeneous structure as well as 10P series and the larger dielectric constant of PPG matrix forms more effective carrier ion.

We can summarize the situation as follows. In inhomogeneous system, the effective n will not necessarily be proportional to the stoichiometric ion content. On the other hand, because μ will vary in each micro-phase of micro-multiphase structure, overall μ will not be simply determined by observed T_g , which is the T_g of soft segment-rich phase.

Though the conductivity of PU-salt complex systems has been discussed simply on the basis of added quantity of salt (*n*) and T_g^{21-23} , it is necessary to elucidate the micro-multiphase structure for the examination of conductivity in the case of ionic PUs.

The temperature dependence of ionic conductivity does not follow the Arrhenius equation. However, the results could be interpreted by using the Vogel²⁴⁾–Tamman²⁵⁾–Fulcher²⁶⁾ (VTF) equation

(eq 3), which has been applied to the inorganic molten salt ionic conductor:

$$\sigma = \frac{A}{T^{1/2}} \exp\left\{\frac{-E_a}{R(T-T_0)}\right\}$$
(3)

where σ is ionic conductivity, T_0 ideal glass transition temperature, T measurement temperature, R gas constant, A a constant, and E_a an apparent activation energy. From the plots of log ($\sigma \cdot T^{1/2}$) against $1/(T - T_0)$, good straight line fit was observed as shown in Figure 6. The good fitting of VTF equation is in general for PU-electrolyte complexs^{22,23)}. Ionic PU elastomer in this study showed it similarly. The fact that the temperature dependence of the ionic conductivity obeys the VTF equation suggests that it follows free volume theory, that is, the transportation of carrier ions in ionic network polymer occurs through free volume, which is correlated with the movement of its segments.



Fig. 6 Vogel-Tamman-Fulcher plot for 10T-PN-0.6.

5. CONCLUSION

A series of cationic polyurethane elastomers with different level of ionization were prepared by using cationic short-chain diol with pendant trimethylammonium group, and their thermal and mechanical properties and ionic conductivity were investigated in comparison with cationic PU elastomer having quaternary ammonium group in backbone. From these measurements, the following results were obtained;

- Thermosetting cationic PU elastomers with pendant trimethylammonium group were successfully synthesized by nonsolvent technique by using prequarternized chain extender.
- (2) The difference of polyol types has greater effect on properties of cationic PU elastomers compared with ionic sites.
- (3) The heterogeneity of cationic PU elastomers with pendant trimethylammonium group is larger than that with ammonium group in backbone.
- (4) The ionic conductivity of cationic PU elastomers with micro-phase separation, which is not simple as that with homogeneous structure, is interpreted by considering the effects of structure on the concentration and the mobility of carrier ion.
- (5) Temperature dependence of the conductivity of cationic PU elastomers obeys VTF equation, suggesting that the transportation of carrier ions occurs through free volume.

REFERENCES

- M. Seki, K. Sato, and R. Yosomiya, *Makroml. Chem.*, 193, 2971 (1992).
- M. Watanabe, M. Itoh, K. Sanui, and N. Ogata, Macromolecules, 20, 569 (1987).
- D. Dieterich, W. Keberle, and H. Witt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 9, 40 (1970).
- S. Kohjiya, T. Ohtsuki, and S. Yamashita, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 2, 417 (1981).
- H. A. Al-Salah, H. X. Xiao, J. A. McLean, Jr., and K. C. Frisch, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 26, 1609 (1988).
- S-A Chen and W-U. Chan, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 28, 1499 (1990).
- 7) S-A Chen and W-U. Chan, J. Polym. Sci., Polym. Phys.

Ed., 28, 1515 (1990).

- D-C. Lee, R. A Register, C-Z Yang, and S. L. Cooper, Macromolecules, 21, 998 (1988).
- H-S. Xu and C-Z. Yang, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 33, 745 (1995).
- 10) X-H. Yu, A. Z. Okema, and S. L. Cooper, J. App]. Polym. Sci., 41, 1777 (1990).
- J. D. Van Heumen and J. R. Steens, *Macromolecules*, 28, 4268 (1995).
- 12) C. Wang and S. Nakamura, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 32, 1255 (1994).
- 13) V. A. Vilenskii, Y. Y. Kercha, Y. S. Lipatov, V. I. Shtompel, V. A. Shrubovich, and V. V. Shevchenko, *Docklady Phys. Chem.*, 281, 370 (1985).
- 14) S. C. Varma, M.A. Ahsan, M.H. George, and J. A. Barrie, *Polym. Commun.*, **31**, 11 (1990).
- 15) R. J. Goddard, S. L. Cooper, J Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 32, 1557 (1994).
- 16) R.J.Goddard, S. L. Cooper, *Macromolecules*, 28, 1390 (1995).
- R.J.Goddard, S. L. Cooper, *Macromolecules*, 28, 1401 (1995).
- M. Takesue, K. Hiraoka, and T. Yokoyama, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 69, 491 (1996).
- M. Takesue, K. Hiraoka, K. Ashizuka, and T. Yokoyama, Kobunshi Ronbunshu, 55, 802 (1998).
- N. Ogata, Ed., "Doudensei Kobunshi", Kodansha, Co., Ltd., Tokyo, 1990, p129.
- 21) M. Watanabe, M. Itoh, K. Sanui, N. Ogata, *Macromolecules*, **20**, 569 (1987).
- 22) H. Tada, K. Fujino, and H. Kawahara, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 25, 3015 (1987).
- 23) A. Ferry, P. J. Jacobsson, J. D. van Heumen, and J. R. Stevens, *Polymer*, **37**, 737 (1996).
- 24) H. Vogel, Phys. Z., 22, 645 (1921).
- 25) G. Tamman and W. Hesse, Z. Anorg. Allg. Chem., 156, 245 (1926).
- 26) G. S. Fulcher, J. Amer. Ceram. Soc., 8, 339 (1925).
- (発表誌) Polym. J., 36, 1-9 (2004)を一部改訂。



武居 正史 Masafumi TAKESUE 1990年 入社 開発事業部

高減衰ゴムと熱硬化型ポリウレタンゴムを用いた 可変剛性ダンパーの基本特性

Fundamental Characteristics of a New Type Variable Stiffness Damper Consisting of High Damping Rubber and Heat Hardening Polyurethane Rubber

古田 智基*1 Tomoki FURUTA 加奈森 聡^{*2} Satoshi KANAMORI

After the 1994 Northridge earthquake in the United States of America, the 1995 Hyogoken-Nanbu earthquake in Japan, the demand to seismically retrofit the old buildings increased more and more. For the popular small wooden houses in Japan, dampers are hoped to function at both small displacement against the traffic disturbance or wind load, and at large displacement against the earthquake load. A new type variable stiffness damper consisting of high damping rubber and heat hardening polyurethane rubber is proposed. Both materials have high damping properties. While the high damping rubber material has large stiffness, the heat hardening polyurethane rubber has small stiffness. Through the combination of these two different type rubber materials, a new type variable stiffness damper is produced, which would function from small displacement to middle or large displacement. The heat hardening polyurethane rubber works mainly at the small displacement, while the high damping rubber works at the middle or large displacement. The transit point can be designed flexibly.

In this paper, fundamental characteristics of a proto-type specimen are reported. At both the small or large displacement range, 28.9 percent critical damping ratio was obtained. The initial stiffness was small and gradually increased. It increased to 2.0 times of the initial value finally. Both initial stiffness and final stiffness can be adjusted by using different compounding, thickness and width of the two kind rubber materials. At last, the usage of the damper is demonstrated by a simulation study being installed in a two-story house.

1. 緒 言

日本では、1995年の阪神大震災以降建設構造物の耐 震化が注目され、免震・制震工法をはじめとしていろ いろな工法が提案され、地震対策は着実に進んでいる。 しかし、現有する木造戸建住宅向けの免・制震装置は 高価で施工に手間がかかるため普及率は非常に低い状 況にあり、既存木造住宅の耐震補強では、ローカルな 悪質リフォーム会社によるイメージダウンにより、信 頼性が失墜している。したがって、長期的なインフラ 整備に本格的に寄与するための安価で単純仕掛けな耐 震性能に優れた構造のための部品、すなわち高い信頼 性と減衰性能を有した制震技術が必要な状況にある。

戸建住宅のような小規模建築物を対象として、住宅 交通障害や風などによる微振動対策と、大地震による 大振動対策との両者に効く安価で単純な機構(装置)は これまで開発されていなかった。そこで、新設住宅、既 存住宅を問わず設置することができ、微振動から大振 動まで幅広い振動に対応する、すなわち、居住性と安 全性を向上させることができる可変剛性ダンパーを考 案した。本論文では、高減衰ゴムと熱硬化型ポリウレ タンゴムの二種類の粘弾性材料を使用した可変剛性ダ ンパーの形状、特性を示す。そして、ダンパー単体の 動的評価試験により得られたデータを基に地震応答解 析を行い、本ダンパーの地震に対する効果を確認する。

2. ダンパー構造

2.1 ダンパー形状

本ダンパーの構造概要を図1に示す。±1.0~5.0 mm 程度の小振幅では①低弾性高減衰材料のポリウレタン ゴムが応力伝達を行い、それ以上の振幅になると②の ロックが働き、③高減衰ゴムが応力伝達を行う機構と なっている。②のロックが働くまでの振幅は自由に設 定することができ、剛性は断面や減衰材料の充填長で 調整することが可能である。すなわち、建物の特性に 対応したダンパーの設計が可能である。

各材料はダンパー壁面に定着されており、高減衰ゴ ムは加硫接着により、ポリウレタンゴムは材料自身の 粘着性により定着されている。

^{*1} 運搬建設資材事業部

^{*2} R&D センター



図1 ダンパーの構造概要

2.2 使用材料

今回使用した粘弾性材料(減衰材料)の特性を表1 に示す。高減衰ゴムは、せん断弾性係数(G)0.84 N/ mm²、等価減衰定数(H_{eq})24.2%の比較的高弾性で高 い減衰性能を有した材料である。このゴムは、免震・支 承で使用されている高耐久で信頼性の高い材料である。 ポリウレタンゴムは、せん断弾性係数(G)0.03 N/mm²、 等価減衰定数(H_{eq})25.8%の非常に低弾性で高い減衰 性能を有した材料である。

減衰材料	せん断弾性 係数 G (N/mm ²)	等価減衰 定数 H _{eq} (%)	破断伸び率 E _b (%)
高減衰ゴム	0.84	24.2	600 LT F

25.8

600以上

表1 材料特性



図3 試験装置概要

3. 試 験 評 価

0.03

3.1 試験装置

ポリウレタン

図2及び図3に試験装置を示す。ロの字型に組んだ 鉄骨フレームに、高速アクチュエータとダンパーを水 平にセットし、実際の地震時の速度が再現できるよう にした。高速アクチュエータの容量は、ストローク± 125.0 mm、最大動的荷重 10.0 kN、最大速度 120.0 cm/s である。



図4 ダンパー図面

3.2 試験体(ダンパー)

ダンパーは、実際の建物を想定した時、層間変形角 (R) 1/30時(ダンパー変位量 75 mm) に 50 kN の荷重 を発生できる設計とした。今回評価したダンパーは、図 4に示すとおり実際の1/5の縮尺(縮小体)モデルとし、 外形 ϕ = 76.3 mm、長さ1 = 680 mm である。ポリウレ タンは、厚み4 mm、充填量(幅) 100 mm、作用(移 動)範囲±3 mm、高減衰ゴムは、厚み5 mm、充填量 (幅) 80 mm とした。ダンパーの外見を図5 に示す。



図5 ダンパー外見



図6 荷重履歴曲線(振幅:±3.0 mm)

3.3 試験条件

載荷速度は、振幅± 5.5 mm 時の 5Hz (27.5 mm/s)を 基準とし、全ての振幅に対して 27.5 mm/s とした。

載荷サイクルは、①1.0 mm, ②3.0 mm, ③5.5 mm, ④ 8.0 mm, ⑤13.0 mm, ⑥23.0 mm, ⑦28.0 mmの順で、各々 の振幅に対して3サイクル載荷した。

3.4 試験結果(ダンパー特性)

振幅 \pm 3.0, 5.0, 8.0 mm の荷重履歴曲線を、図6~8 に各々示す。図6から確認できるように、振幅 \pm 3 mm での変形はポリウレタンゴムのみで応力負担している ため、等価剛性 (Keq) は289.6 N/mm²と低い。ロック 機構が働いた後の \pm 3 mm以上の振幅では、図7及び図 8 から確認できるように高減衰ゴムが応力負担するた め、剛性が急に増加する。

表2に各載荷サイクルの等価剛性(Keq)及び等価減



図7 荷重履歴曲線(振幅:±5.0 mm)



図8 荷重履歴曲線(振幅:±8.0 mm)

表2	各振幅時の等価層	Ⅲ性及75等価源	就衰定数
TIT		川エル し 寸 画が	

А±	d /4 -	載荷サイクル						
17	1±	1	2	3	4	5	6	\overline{O}
K _{eq} (1	N/mm)	420.3	289.6	583.2	546.6	538.1	565.2	571.4
H _{eq}	(%)	33.6	32.0	28.9	27.4	27.5	26.8	26.2

衰定数(Heq)を示す。ポリウレタンゴムのみが応力負 担している±3mm以下の等価剛性と、ロック機構が作 用した±3 mm以上の等価剛性との比は、約2.0倍に なっていることが確認できる。また、各振幅時ともHea =26%以上となっており、高い減衰性能を有している ことが確認できる。したがって、本ダンパーを建物に 設置した場合、交通振動などの微振動(小振幅)では ポリウレタンゴムが、地震などの大振動(大振幅)で は高減衰ゴムが効果を発揮し、幅広い振動に対応でき るダンパーとなることが期待できる。

4. 地震応答解析

4.1 対象建物

今回地震応答解析を行う対象建物の平面図を図9に、 質点系解析モデルを図10に、対象建物の復元力特性を 図11に各々示す。対象建物の緒元は以下の通りである。

a)	皆数	: 2	
b)	重量	:170.73 kN (1 階:91.81 kN	
		2 階:46.17 kN	
		屋根:32.75 kN)	
c)	床面積	:113.85 m ² (1 階:82.35m ²	
		2 階:31.5m ²)	
d)	階高	:1 階/3.0 m 2 階/2.8 m	

- e) 復元力特性 : トリリニア型 (図 11) 剛性逓減型 B
- f) 減衰定数 : 7.8% (剛性比例型)
- g) 固有振動数 : 1.74 Hz

図中の▼印が耐震要素、すなわち片筋交い(一方向 ブレース/45×90 mm:壁倍率2)を設置した部分で、 表3に示すとおり現行の耐震基準を満たしている。

図11に示した復元力特性から確認できるように、本 対象建物は現行の耐震基準を満足しているが、耐震要 素をすべて一方向筋交いとしているため、比較的柔ら かい構造となっている。

図9中の★印位置に本ダンパーを設置し、設置した 場合としなかった場合との比較解析を行い、本ダン パーの効果を確認する。



図10 解析モデル

5460 1820

910 910





1365

図9 対象建物の平面



図11 復元力特性

表3 各階の壁倍率

	階数	壁倍率	耐震基準	判定
1	X 方向	26	24.2	o.k.
1	Y方向	22	20.8	o.k.
2	X方向	8	5.6	o.k.
2	Y方向	8	5.2	o.k.

4.2 ダンパーのモデル化

今回試作評価を行ったダンパーは 1/5 縮小モデルの ため、実物大ダンパーの荷重履歴曲線は図6~8に示し た荷重を5倍にする必要がある。また、ロック機構が作 用するまでの低剛性の領域は、実際の建物の層間変形 角(R) 1/120までと設定し、ダンパーでは±5.0 mmま でとした。

図 12 に、実物大ダンパーの想定荷重履歴曲線を示 す。この荷重履歴曲線より、同図の破線で示したバイ リニアモデルを仮定した。図中の K_1 は 1.0 kN/mm、 K_2 は 3.0 kN/mm、 K_3 は (+5.0 mm, -4.9 kN)のポイント に到達する (戻る) 剛性とし、 K_4 は 0.01 kN/mmとした。



4.3 入力地震波

本地震応答解析に使用した地震波を、表4に示す。 各々の地震波に対して、入力レベルを最大速度で25, 50,75 cm/sの3種類で基準化し、建物の応答結果を比較 した。

表4 入力地震波

地震波	25 cm/s 相当	50 cm/s 相当	75 cm/s 相当
Bcj L2	105.2gal	210.5gal	315.7gal
Kobe NS	156.9gal	313.8gal	470.8gal
El Centro NS	221.7gal	443.4gal	665.1gal

4.4 解析結果

各々の入力レベルに対する最大応答変位を図13に、 最大応答加速度を図14に、最大応答値の一覧を表5に 各々示す。なお、表5に示した値は、X,Yの両方向に おいてダンパーによる低減効果の低い値(低減率とし ては大きな値)を示している。

本解析結果より、最大応答変位に関しては、入力レ ベルが大きくなるに連れて低減率が増加しており、25 cm/sでは各階とも平均して 57% に低減したが、50,75 cm/sともに各階とも約80% と低減率が増加し、ダン パーの効果が低下していることが確認できる。最大応 答加速度に関しては、各入力レベルにおいて各階とも 低減率が平均して 90% を超えており、ダンパー効果の 少ないことが確認できる。

以上から、今回の解析では最大応答加速度の低減効 果が少ないことから、ダンパーの減衰を増やす必要が ある。また、入力レベルの増加に伴い最大応答変位の 低減率が増加していることから、ダンパーの剛性も増 やすことも必要である。これらの対策として、2次剛性 を低く設定したダンパーの本数を増やすことが考えら れる。



図13 応答変位



表5 最大応答値

				1	階							2階	
入力	地震波	層間変位・変形角 (上段:変位 mm) (下段:変形角 R)		変形角 Z mm) 彡角 R)	加速度 (gal)		層間変位・変形角 (上段:変位 mm) (下段:変形角 R)		加速度 (gal)				
		ダンパ	-有無	低減率	ダンバ	一有無	低減率	ダンパ	-有無	低減率	ダンパ	-有無	低減率
		無	有	%	無	有	%	無	有	%	無	有	%
	Bcj L2	44.4 1/68	20.1 1/149	45.3	112.8	106.4	94.4	47.4 1/59	19.5 1/144	41.1	117.9	109.1	92.6
25 cm/s	Kobe NS	46.0 1/65	31.5 1/95	68.5	225.7	201.8	89.4	50.0 1/56	33.3 1/84	66.6	234.7	221.6	94.4
	El Centro NS	63.4 1/47	37.3 1/80	58.8	192.2	171.0	89.0	63.5 1/44	40.8 1/69	64.3	194.5	177.3	91.2
	Bcj L2	47.6 1/63	43.5 1/69	91.4	224.1	213.9	95.4	54.4 1/51	44.3 1/63	81.4	234.5	222.5	94.9
50 cm/s	Kobe NS	98.1 1/31	64.8 1/46	66.1	448.8	403.3	89.9	105.3 1/27	68.9 1/41	65.4	469.5	447.4	95.3
	El Centro NS	91.6 1/33	77.7 1/39	84.8	379.8	343.3	90.4	97.1 1/29	86.9 1/32	89.5	382.2	361.4	94.6
	Bcj L2	73.8 1/41	66.1 1/45	89.6	324.5	305.5	94.1	84.0 1/33	68.2 1/41	81.2	334.2	316.9	94.8
75 cm/s	Kobe NS	125.7 1/24	93.1 1/32	74.1	667.0	627.6	94.1	135.2 1/21	104.6 1/27	77.4	695.7	652.5	93.8
	El Centro NS	89.1 1/34	77.4 1/39	86.9	560.0	516.4	92.1	95.3 1/29	87.4 1/32	91.7	563.9	525.4	93.2

5. まとめ

本可変剛性ダンパーの試験評価及び具体的建物を対 象とした地震応答解析より以下の知見を得ることがで きた。

- 本ダンパーは2種類の粘弾性体より構成され、低剛 性領域と高剛性領域を持っており、両者の等価剛性 比は2.0倍となり、設計通りの特性が評価試験より 得られた。
- 本ダンパーの低剛性領域と高剛性領域の等価減衰定 数(H_{eq})は両者ともに26%以上となっており、高 い減衰性能を有していることが確認できた。
- 3) 本ダンパーを建物に設置した場合としなかった場合 との効果の比較を地震応答解析で行った結果、最大 応答変位の効果(低減)は20~40%の範囲で確認 できたが、最大応答加速度の効果(低減)は約10% 程度であった。
- 3)の対策として、2次剛性を低く設定したダンパーの本数を増やすことが考えられる。

今後、ダンパーの耐久性評価、温度、振動数等の各 依存性評価を行うとともに、地震応答解析により低減 効果の高いダンパーの剛性やロック作動範囲(1次剛性 の範囲)の設定を行い、その試作評価を進めて行く。ま た、微振動から中振動に対しては、入力レベルの低い 地震応答解析により効果を想定するとともに、フレー ムの振動(動的)実験により効果を実証して行く。

6. 参考文献

 古田智基、加奈森聡:日本ゴム協会2006年年次大 会研究発表講演会講演要旨、p.71、2006.5

[付記]

口頭発表:日本建築構造技術者協会·第7回日中建築構 造技術交流会



古田 智基 Tomoki FURUTA 2000年 入社 運搬建設資材事業部



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

低温焼成金属ナノ粒子

Low Temperature Sinterable Metal Nanoparticles

畑 克彦*

Katsuhiko HATA

Metal particles in nanometer have the high activity and reactivity compared with the bulk materials. We worked on the development of the conducting materials that consisted of gold nanoparticles and silver nanoparticles by use of the size-dependent properties. So we succeeded in the synthesis of metal nanoparticles with extremely low sintering temperature. The main points for the lowering of sintering temperature are the adsorbability and adsorption of stabilizer molecules.

1. はじめに

例えば、直径10µmの粒子を細分化して、直径10nm の粒子にすると、個数は10億倍、表面積は1千倍にな る。このように物質をどんどん微細化していくと、そ の物質の活性や反応性が飛躍的に向上し、バルク状態 では得られない新機能が発現するため、化学・電子・電 気・光・触媒・セラミックス・機械等の広範な産業分 野への利用に関して盛んに研究が行われている¹⁾。当 社では、金ナノ粒子、銀ナノ粒子、銅ナノ粒子をはじ めとする金属ナノ粒子や蛍光体ナノ粒子の創製ならび にこれらナノ粒子表面へのコーティング技術(コア/ シェル粒子化技術)、官能基導入等の化学修飾技術に関 して研究をおこなってきた。その中で、銀ナノ粒子に 関しては銀が金属中最高の導電性を有する点に着日し、 電気配線形成に適用するための導電材料としての開発 に取り組み、特にポリエステル等の汎用的な樹脂基板 や樹脂フィルムへの適用を可能とするために、導電性 発現に必要な焼成温度の低下、すなわち銀ナノ粒子の 低温焼成化に注力してきた。本稿では、当社における 銀ナノ粒子の検討結果に基づき、当社の銀ナノ粒子の 特長ならびに低温焼成化に影響を及ぼす因子について 解説する。

2. 当社の銀ナノ粒子の特長について

当社が採用している銀ナノ粒子の作製方法は、多様 な機能の付与が容易であり、工業的規模での生産に最 も適した水相下の化学還元法である。銀イオンと還元 剤とを反応させる粒子生成・成長過程において、ナノ 粒子の貯蔵安定性や焼成性能、基材密着性等を付与す るための保護剤や各種添加剤を配合する。粒子成長を

*開発事業部

完結させた後、反応液中の触媒や反応残渣、遊離して いる保護剤等の不純物の除去を行い、焼成温度を最適 化するための粒径分布調整、固形分調整や溶媒置換等 を行っている。

上記した粒子生成・成長過程での還元剤や保護剤、 その他添加剤等を変えることにより、さまざまな特性 を有する銀ナノ粒子を作製することが可能であり、当 社ではこれに基づき各種銀ナノ粒子を設計してきた。

表1には当社の銀ナノ粒子導電材料の標準グレード を示した。SL-40が低温焼成タイプであり、SM-40、 SH-40の順に必要な焼成温度が上昇していく。これら はいずれも銀固形分40重量%に調整された水分散液で あり、実使用においては、分散媒である水の各種溶媒 との置換や高濃度化等の調整を行っている。

図1には各標準グレードの焼成温度とその際に得ら れる体積固有抵抗の関係を示した。 $10^{-6} \Omega$ cm台に到達 する温度領域は、SL-40 で 120C以上、SM-40 で 180 C以上、SH-40 で 200C以上となっている。また、SL-40 は、100C以下の極めて低温である焼成温度領域に おいても $10^{-4} \Omega$ cm前後の体積固有抵抗を示す。これら 焼成温度が異なる各タイプは、前記した還元剤、分散 剤ならびにその他添加剤が異なっており、焼成温度以 外の特性も大幅に異なる。

当社の銀ナノ粒子導電材料(銀ナノ粒子分散液)は、 分散媒を水主体で構成していることを大きな特徴とし ている。本材料を取り扱う装置や周辺設備の安全上の 設計や配慮に対して有利であり、作業環境や自然環境 に対しても負荷が極めて低い。また、インク化やペー スト化する際において、その液特性の調整範囲が広く、 例えば表面張力は68 dyne/cmから20 dyne/cmまで設 定することが可能である。液粘度に関しては、アルコー ル系溶媒との併用であったり、増粘剤の添加により、体 積固有抵抗値を損なうことなく2mPas~1000mPasま で調整することが可能である。さらに、溶媒が水主体 または水系溶媒であるため、ほとんどのプラスチック

型番		SL-40	SM-40	SH-40	
	特徴	低温焼成型	ITO 密着型	一般密着・低抵抗型	
	外観	暗褐色液状	暗褐色液状	暗褐色液状	
	粒子径(nm)	$20 \sim 40$	20~80	20~30	
	金属含有率(wt%)	40	40	40	
液	溶媒・希釈剤		水、アルコール		
特	粘度(mPa·s)	2~15	2~15	2~15	
性	比重(g/cm ³)	1.6	1.6	1.6	
	硬化温度(℃)	100~200	160 ~ 250	180~300	
	印刷対象基材	PET、PEN、ガラス	ITO ガラス、ガラエポ、PI	ガラス、ガラエポ、PI	
	保管条件	常温下1ヶ月(推奨8~10℃)			
	外観	金属光沢皮膜	金属光沢皮膜	金属光沢皮膜	
硬	硬化後厚み(µm)	~ 1	~ 1	~ 1	
化	金属含有率(wt%)	95 以上	95 以上	95 以上	
族特	抵抗索 (O em)	$8.0 \otimes 120^{\circ} C \times 20^{\circ}$		8.0 @ 200°C × 20m	
性		8.0 @ 120 C × 2011111	4.0 @ 200 C × 2011111	3.5 @ 250℃× 20min	
	密着性	専用表面処理層と併用	ITO に密着性良好	各種基材に良好	

表1 銀ナノ導電材料の標準グレード



図1 標準グレードの焼成温度と体積固有抵抗の関係

基材はもちろん、密着性やその他機能付与するための 基材の下地処理層等の溶解や膨潤を引き起こすことが ない。

当社銀ナノ粒子導電材料の基材に対する密着性については、表1に示した通りである。銀ナノ粒子導電材料中に含まれるさまざまな添加剤により、適用基材種や密着力が大きく影響を受け、SL-40は下地処理層が必要であるのに対して、SM-40は透明導電膜ITOに対しての密着性に優れ、SH-40はガラス基板、ポリイミドフィルムへの密着性に優れる。なお、グレードに関わらず焼成やその他工程において加えられる加熱温度が高いほど、密着性は向上する傾向をしていている。

上記した標準グレード以外に溶出不純物イオンを低

表2 高純度グレード

	特徴	低温焼成型
	外観	暗褐色液状
	粒子径(nm)	20~40
	金属含有率(wt%)	40
汯	溶媒・希釈剤	水、アルコール
特	粘度(mPa·s)	2 ~ 15
性 -	比重(g/cm ³)	1.6
	硬化温度(℃)	120 ~ 200
	印刷対象基材	PET、PEN、ガラス
	保管条件	常温下1ヶ月 (推奨8~10℃)
	外観	金属光沢皮膜
硬化	硬化後厚み(µm)	~1
膜	金属含有率(wt%)	95 以上
特性	抵抗率(μΩ cm)	13 @ 120℃ X 60min
ΤΞ	密着性	専用表面処理層と併用
	含有元素	例えばNa、K、CI 検出下限以下

減させた新規な低温焼成タイプを準備しており、その 諸特性を表2に示した。

3. 低温焼成に影響を及ぼす因子について

次に、上記したSL-40等の設計指針に相当する銀ナ ノ粒子の焼成性能やその他特性に影響を及ぼす因子に 関して解説する。

3.1 粒子径の影響

粒子径を小さくすると、粒子の比表面積が増大する。 それに伴って、粒子表面の活性・反応性が上昇し、焼 成温度が低下すると云われている。一方、粒子の比表 面積が増大すると粒子に吸着する保護剤総量も増加す る。この保護剤は導電性阻害成分として作用する有機 物であるため、実用的な低温焼成化達成のためには粒 子径依存する粒子表面活性と保護剤量とのバランスに より設定される適切な粒子径範囲が存在すると考えて いる。

3.2 残留有機物の影響

銀ナノ粒子表面に吸着している保護剤や精製等で除 去できなかった遊離保護剤、反応残渣、各種添加剤等 を残留有機物と称しており、当然のことながら、これ ら残留有機物は導電性の発現を阻害する。当社では、残 存有機物量を銀ナノ粒子(溶媒は十分に除去したサン プル)の熱重量分析(500℃までの昇温過程での加熱減 量)で評価をおこなっており、例えば低温焼成タイプ SL-40では、数%以下(対比銀重量)に制御している。

また、残存有機物は、焼成などの加熱時に揮発しや すいが、この加熱焼成時の揮発量が多いほどナノ粒子 により形成される導電膜の体積収縮が大きくなり、ク ラック等を生じさせ、実用上大きな問題となる。なお、 当社の低温焼成タイプSL-40においては体積固有抵抗 が 10^{-6} Ω cm 台となる温度域までの揮発量を1%未満 に制御している。

3.3 保護剤の影響

保護剤はナノ粒子成長やナノ粒子の液中での分散安 定化のために必要であるが、それ自体は電気絶縁性を 有するため銀ナノ粒子形成薄膜の導電性発現に対して は悪影響を与えることは前記した通りである。

一方、銀ナノ粒子の焼成は粒子表面に吸着した保護

剤の脱着・移動により進行すると推定しており(次項 参照)、それ故保護剤は焼成性能に直接影響を与える重 要な因子として位置付けられる。分散液中では粒子表 面に強固に吸着し、加熱焼成に際してはより低温で容 易に粒子表面から脱着・揮発するものが好ましいが、こ れに該当する保護剤は極めて少ない。

4. 銀ナノ粒子の焼成プロセスについて

図2には、当社の低温焼成銀ナノ粒子分散液(SL-40)の動的光散乱(DLS)粒子径分布、図3には室温 乾燥、120℃焼成後および180℃焼成後の薄膜表面の電 子顕微鏡(SEM)像を示した。室温乾燥後SEM像にお いて、DLS測定粒子径より大サイズ粒子が多数観察さ れることより、ナノ粒子分散液から室温乾燥の過程に おいて、まず小さな粒子が複数個集まって粒子径が大 きくなったものと考えられる。その後は、焼成温度が 上昇するに従い、粒子同士が接触している境界部分か ら融着が進行していることが図3より確認される。

また、各温度で焼成した薄膜の体積収縮率を測定し たところ、120℃以上の焼成温度領域においては、明確 な体積収縮は認められなかった。よって、焼成温度上 昇に伴う体積固有抵抗の低下は薄膜中の空隙減少を伴 わないナノ粒子同士の融着によるものと推定している。

図4には、SL-40から作製した120℃焼成薄膜の SPMの電流分布測定結果を示した。融着した粒子内に





図3 低温焼成タイプ SL-40 導電膜の SEM 像





電流が流れていない部分(図中の黒色部)の点在が確 認される。このことは、TGAによる熱重量変化と合わ せると、保護剤を主体とする残存有機物が加熱焼成に より、揮発ならびに移動していくことを示唆しており、 焼成プロセスは図5に示した模式図のように、粒子表 面に吸着した保護剤が加熱等の刺激により移動し、保 護剤が脱着した粒子同士が融着するものと考えている。

以上当社の銀ナノ粒子を事例として低温焼成化のた めには、粒子のナノサイズ化以外にナノ粒子を分散安 定化させるために用いる分散剤・保護剤と粒子表面の 相互作用や各種添加剤の影響を充分に考慮しなければ ならないことを示してきた。今後、焼成プロセスに関 わる定量的な解析が進み、さらなる低温焼成化が達成 されものと考えられる。

また、現在さまざま用途での銀ナノ粒子の評価が順 次進んでおり、これからも新たな利用検討が進展して いくものと思われるが、同時に実用上の問題も抽出さ れつつある。今後は、これら問題点を解消するため、さ らなる性能向上と新規ナノ粒子材料の開発に取り組ん でいく予定である。

5. 参考文献

 G. Schmid Ed., "Clusters and Colloids", VCH, Weinheim (1994).

J. Fendler and I. Dekany Eds., "Nanoparticles in Solids and Solutions", Kluwer, NY (1996). 米澤 徹、化学工 業、**49**, 278 (1998).



畑 克彦 Katsuhiko HATA 1985年 入社 開発事業部

特許•実用新案登録一覧

 $(2005.10. \sim 2006.9.)$

(日本特許)

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 H08-6276[H08/01/18] 開 H09-196125[H09/07/29] 登 3734872-[2005/10/28]	橋 博之 山口 勝也	< 名称> 伝動ベルト < 要約> Vベルトのへたりとクラック発生を防止する。接着ゴム5にtan∂の高 い ACCSM 組成物を適用し、圧縮ゴム6に tan∂の値が低い ACSM 組 成物を適用する。
願 H08-133130[H08/05/28] 開 H09-314692[H09/12/09] 登 3756985-[2006/01/06]	林 丈浩 明石 貴光	〈名称〉ダブルVリブドベルトの製造方法及びそれを用いる多軸加工装置 〈要約〉加工軸とテンション軸との間にベルト成形体を巻掛け、その右端面に 加工軸のベルト溝の右側壁を当接させた状態で形成体を走行させて外 周側に位置するリブ面にリブを形成した後、加工軸及びテンション軸 からベルト成形体を取り外し、次いで、ベルト成形体の両リブ面を反 転させかつ該ベルト成形体を加工軸及びテンション軸に逆向きに巻き 掛けその右端面に右側壁を当接させた状態でベルト成形体を走行させ て外周側のリブ面にリブを成形する。
願 H08-149624[H08/06/12] 開 H09-327865[H09/12/22] 登 3747095-[2005/12/02]	藤原 良則 迫 康浩	〈名称〉導電性ローラとその製造方法および製造装置 〈要約〉2個以上の活性水素を含有する液状化合物と2個以上のイソシアネート基を有する液状化合物および触媒、製泡剤を含む混合液を、下端を閉塞した上端を開放した円筒状モールド内に、その下端側から加熱した芯金を一部挿入した状態で所定量注入し、芯金をモールドの軸心部に沿って上昇させ、その上端部をモールドより一部突出させる過程で混合液を化学発泡により泡化すると同時にその外周面を樹脂化して平滑なスキン層を形成する。
願 H08-178906[H08/07/09] 開 H10-244983[H10/01/27] 登 3787391-[2006/03/31]	吉岡 雅樹 馬場 敏郎 端野 清治	〈名称〉スプライス装置 〈要約〉ゴムシートの幅方向に移動可能な前台車と、前記ゴムシートの長さ方 向移動可能である後台車とゴムシート搬送掛台を備えているシート繰 出し手段と、検尺手段、定寸裁断手段並びにシート余熱手段を備えた 裁断装置およびシートジョイント装置を備える。
願 H08-194444[H08/07/24] 開 H10-34675[H10/02/10] 登 3790299-[2006/04/07]	山本 裕嗣 泉 央 永見 晴資 藤原 勝良 八田 泰典	〈名称〉ゴム成形品の製造方法及び製造装置 〈要約〉発泡剤が含有されたゴム材により形成した形成素材を成形型内で膨張 させることによりゴム成形品のを得る場合において、成形型内でのガ スの残留を確実に防止して表面が平滑なゴム成形品を得る。
願 H08-274161[H08/09/24] 開 H10-101553[H10/04/21] 登 3749766-[2005/12/09]	山本 徹之 黒田 秀雄 藤井 公博	<名称>経皮投与薬用支持体 <要約>厚さ5~50μmのエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体フィル ムからなる経皮投与薬用支持体。
願 H08-267293[H08/10/08] 開 H10-109366[H10/04/28] 登 3747103-[2005/12/02]	澤村 邦雄	〈名称〉張力帯押込装置 〈要約〉各ブロックを、ベルト長さ方向に所定ビッチ間隔をおいて配置されか つ各ブロックの一方の嵌合部上に張力帯が載置された状態に保持する 治具と、押込ローラにより張力帯を嵌合部に押し込む方向に押圧する 押し込み手段と、押込ローラが張力帯を押圧しつつ該張力帯上を転動 するように治具を回転させる回転手段とを備える。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 H08-293586[H08/11/06] 開 H10-138361[H10/05/26] 登 3814349-[2006/06/09]	中野 嘉久 丸山 秀一	〈名称〉ベルトの製造方法 〈要約〉各々、第1及び第2成形工程A,Dで設けられた未加硫ゴムの下ゴム層 及び上ゴム層を第1及び第2加圧工程B,Eで加圧した後、各ゴム層の 表面切削してその厚さを所定厚さに均一化する第1及び第2切削工程 C,Fを行うようにする。
願 H08-510057[H07/09/12] 開 [H08/03/21] 登 3741442-[2005/11/18]	宮田 博文	〈名称〉エンジンのオルタネータ駆動装置及びそれに用いるエンジン補機用オル タネータ 〈要約〉一方向クラッチにより伝動ベルトの負担軽減化が図れるオルタネータ駆動装置を実施するに当たり、上記一方向クラッチの設置に伴って新たに 必要となる軸受の配置を変更することで、オルタネータ軸のプーリ幅が 狭い場合でもオルタネータ軸の延長を不要とすることができ、もって、 上記オルタネータ駆動装置の実施化をさらに容易なものとする。オルタ ネータ軸11オルタネータ1のロータ19との間に、クランク軸の角速度 増加時には該クランク軸からのオルタネータ軸11の回転力を上記ロー タ19に伝達する一方、クランク軸の角速度減少時には上記ロータ19の 回転慣性トルクがベルト3を介してクランク軸に動力循環しないように 上記オルタネータ軸11及びロータ19間の回転伝達を遮断する一方向ク ラッチ27を介設する。
願 H08-338354[H08/12/18] 開 H10-184831[H10/07/14] 登 3769087-[2006/02/10]	宮田 博文 西川真一郎 三堂 和也	〈名称〉プーリ式変速機 〈要約〉プーリ21,26のベルト出口側にあるカムチップ53,71カム本体52,との間にシム84を介在し、そのカム面55,72のカム本体52,70からの高さをベルト入口側カムチップ53,71のカム面55,72よりも高くしベルト出口側押圧部66,78の荷重分担率を入口側押圧部33,78よりも大きくする。
願 H09-5770[H09/01/16] 開 H10-207177[H10/08/07] 登 3763917-[2006/01/27]	藤原 勝良 永見 晴資	〈名称〉低硬度ゴムロールおよびその製造方法 〈要約〉少なくとも2層の導電性ゴム層(2,3)を軸体外周上に設けた低硬度 ゴムロールにおいて、最外側層3の硫黄濃度を最内側層2の硫黄濃度よ り高く設定して、ゴムロールを製造する。
願 H09-41182[H09/02/25] 開 H10-239985[H10/09/11] 登 3814361-[2006/06/09]	永瀬 貴行 吉田 裕彦 厚見 忠由	〈名称〉電子写真装置の現像ローラおよび現像装置 〈要約〉電子写真装置の現像装置において、現像ローラと静電潜像保持体とが圧 接回転する際に発生する異音を特に現像ローラの周速度が30~ 100mm/秒の高速域においても制御する。
願 H09-41852[H09/02/26] 開 H10-238596[H10/09/08] 登 3734915-[2005/10/28]	田中 通生 大谷 真徳	<名称> 伝動用Vベルト〈要約〉伸張及び圧縮ゴム層のゴム硬度をHs(JISA)=90~96°とする一方、接着ゴム層のゴム硬度を(JISA)=83~89°とする。
願 H09-474723[H09/03/03] 開 H10-235659[H10/09/08] 登 3737865-[2005/11/04]	宝藏中 克 中中 客 中 中 客 峰 市 中 宝 正 登 納 者 重 一 市 王 武 一 中 宝 正 一 令 二 一 中 二 二 一 令 二 一 中 二 二 一 令 二 二 一 令 二 二 一 令 二 二 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇 〇	〈名称〉円筒状金型の表面処理装置 〈要約〉金型ベースに回転可能に立設された円筒状金型の外周面を清掃し、離型 剤を塗布する表面処理装置であって、その円筒状金型の上部に備えた連 結部の上方に下端部に連結手段を有するフランジを取り付けた昇降可能 な回転軸と、処理ベットを支持し、円筒状金型の外周面に並行に沿って 昇降可能であり、且つ前後に移動可能であるヘッドホルダとを設けてい る。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 H09-74565[H09/03/10] 開 H10-251453[H10/09/22] 登 3727749-[2005/10/07]	東 篤	〈名称〉非付着性パイプコンベヤベルト 〈要約〉カバーゴム中に心体を埋設してなる無端帯状のコンベヤベルトであり、 駆動中に大部分をパイプ状に丸め、前部ローラ及び後部ローラに掛かる 部分において平板状に展開して回転するパンプコンベヤベルトであっ て、上記カバーゴムが反発弾性65%以上の加硫ゴムからなるパイプコ ンベヤ。
願 H09-68221[H09/03/21] 開 H10-258464[H10/09/29] 登 3763925-[2006/01/27]	田中 克典 納長 正 正 竹中実手昌 室 橋 書 重 査 条 重 久	〈名称〉コードのジョイント除去方法及びその装置 〈要約〉タッチプーリに進入する直前のコード経路には、コードのジョイント部 を検出するジョイント検出センサを配設する。ジョイント検出センサに よるジョイント部の検出により、ジョイント位置演算手段が、巻き始め から位置(ジョイント位置)を演算し、書き込み手段を介して、搬送 ベース上に着脱可能に載置され金型と一緒に搬送される磁気記録手段に 書き込む。
願 H09-71900[H09/03/25] 開 H10-267086[H10/10/06] 登 3814369-[2006/06/09]	宝藏中 克弗 一市 市中 市市 市中 市市 市 市 市 市 市 市 市 市 市 市 市 市	〈名称〉コードの自動巻き付け装置 〈要約〉コードキャリアを金型の軸方向に沿って移動自在に配設し、このコード キャリアの先端部にタッチプーリを金型の軸方向と平行な支軸で回動自 在に軸支して金型に対し進退自在に設けるとともに、タッチプーリに隣 接してコードクランプ装置及び端末押さえローラを、タッチプーリーの 支軸又はその近傍を中心にして旋回自在に設けコードクランプ装置に は、刃物および及びコード押出機構を配備している。
願 H09-99879[H09/04/17] 開 H10-286890[H10/10/27] 登 3737868-[2005/11/04]	田中 克典 長 宝 梅 吉 嶋 主 子 正 子 正 子 正 子 正 子 正 子 子 正 子 志 書 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	〈名称〉伝動ベルトの製造ラインにおける生産管理システム 〈要約〉伝動ベルト成形金型の周囲に帆布を挿入する際、測定装置によって金型の周長を測定する。測定された金型の周長と、搬送ベースに収納される磁気記録手段に記録され記録読取手段によって読取られた金型の周長とを、比較手段において比較する。比較結果に基づき、金型の間違いのないことの表示及び畝その金型に対して用いられるべき帆布を報知手段によって報知する。
願 H09-117698[H09/05/08] 開 H10-309692[H10/11/24] 登 3857778-[2006/09/22]	宝蔵寺昌彦 吉嶋 登	〈名称〉伝動ベルトのカット装置 〈要約〉駆動ロールを回転させて、片寄り速度測定手段によって、ベルト成形体 の片寄り速度(片寄り方向、片寄り時間)を測定する。それから、ひね り量調整手段によって、片寄り速度に基づいて、予め定められている マップデータに基づき、駆動ロールに対してテンションロールのひねり 量を決定して、そのひねり量だけテンションロールをひねる。
願 H09-140097[H09/05/29] 開 H10-329231[H10/12/15] 登 3789600-[2006/04/07]	岩崎 英丈 佐藤 弘幸 丸山 秀一 池野 隆	〈名称〉ベルト用ブロックの成形装置 〈要約〉成形材料を可塑化しつつ計量する可塑化計量ユニットと、上下方向に延びて下端に開口が設けられたポット内に可塑化計量ユニットにより可塑化された成形材料を貯溜してプランジャーによりポットの下端開口から押し出す圧入ユニットとポットが上型を上下方向に貫通してその下端開口を上型及び下型間の合せ面に位置付けるように配置されかつ合せ面に複数のキャビティが形成されているとともに、各キャビティ24内に圧入された成形材料を加熱して硬化させるヒータ26を有する金型21とを備える。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 H09-144823[H09/06/03] 開 H10-329230[H10/12/15] 登 3767972-[2006/02/10]	宝蔵寺昌彦 吉嶋 登	〈名称〉伝動ベルトの反転装置 〈要約〉加硫済みの伝動ベルトを、上側及び下側のベルト挟持手段にて着脱可能に挟持する。ベルトの挟持手段を軸線回りに略180°回転し、加硫済みの伝動ベルトの内側部分が外側に、外側部分が内側になり、加硫済みの 伝動ベルトを自動的に反転する。
願 H09-157357[H09/06/02] 開 H10-329916[H10/12/15] 登 3828990-[2006/07/14]	伊藤 健一	〈名称〉コンベアベルトのキャリアガイド摩耗検知装置 〈要約〉コンベアベルト下面側に所定間隔で配置されているキャリアガイドの低 摩耗性樹脂板に低摩耗性樹脂の検知ボルトの先端を埋没し。検知ボルト の摩耗脱落によりキャリアガイドの低摩耗性樹脂板の限界摩耗の程度を 確実に検知する。
願 H09-250204[H09/09/16] 開 H11-82637[H11/03/26] 登 3806495-[2006/05/19]	佐藤 弘幸 高橋 光彦	〈名称〉高負荷伝動用Vベルト 〈要約〉金属部材表面をアルカリ親戚処理及び酸浸漬処理により粗面化する。こ の金属部材の表面全体にアルミノアルコキシシランからなるシランカッ プリング剤で構成された接着剤層を介してフエノール樹脂層を積層して ブロックを構成する。多数のブロックをエンドレスの張力帯にベルト長 手方向全長に亘って所定ピッチで並んで取り付ける。
願 H09-277472[H09/10/09] 開 H11-114263[H11/04/27] 登 3757038-[2006/01/06]	田島 義隆 畑井 博隆 鶴田 静明	〈名称〉ゴム付帆布の縫合装置及び縫合方法 〈要約〉ゴム重量比の大きなゴム付帆布に対して、ミシンによる縫合を可能と し、その生産性を向上する。
願 H10-77003[H10/03/25] 開 H11-268041[H11/10/05] 登 3773651-[2006/02/24]	八田 泰典 泉 央 河村 諭	〈名称〉未加硫ゴムローラの型組織 〈要約〉未加硫ゴムローラをガイド溝にて特定方向に移動可能に支持する。一方、加硫成形金型を、金型支持溝にて、貫通孔の中心線がガイド溝に載置される未加硫ゴムローラの中心線と一致するように支持する。可動部材にて、ガイド溝に載置される未加硫ゴムローラを一端部側から押厚して加硫成形金型の貫通孔内に挿入させる。上面がテーパー面に形成されている昇降部材を上昇させ金型支持溝21による加硫成形金型5の支持を解除させ、ワーク受け皿44の方向に排出させる。
願 H11-180553[H11/06/25] 開 2001-12558[2001/01/16] 登 3838819-[2006/08/11]	落合 政喜 城戸 隆一 川原 英昭	〈名称〉歯付ベルト及び歯付ベルト伝動装置並びに事務用機器 〈要約〉プリンタや複写機の事務用機器等に用いられる歯付ベルト伝動装置の歯 付ベルトの速度むらを可及的に低減し、事務用機器の印字精度や画像品 質の向上等を図る。ベルト歯部を、歯幅方向中心線に対し対称に配置さ れた円弧面からなる歯元部と、歯元部に連続して歯幅方向中心線に対し 対称に設けられた凸形状円弧面からなる歯側面部と、歯先部とで構成 し、歯先部は、両歯側面部に連続してかつ歯幅方向中心線に対し対称に 設けられた円弧面からなる円弧面部と、両円弧面部同士を連続する1つ の略平面からなる平面部とで構成する。ベルトランドライン上での歯元 幅Wに対し、ベルト歯部の歯側面部においてランドラインから歯高さ方 向に0.3W離れた基準位置での0.3W 圧力角 θ B を θ B = 26 ~ 39° と し、噛合時にベルト歯部の側面をプーリ歯溝部の側面に遅く接触させ、 かつベルト歯部がプーリ歯溝部に滑り込む際に発生する反力の垂直方向 の成分を小さくする。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2000-375432[2000/12/11] 開 2002-173246[2002/06/21] 登 3741606-[2005/11/18]	村尾 雅之 黒川 哲史	〈名称〉ベルト駆動装置及びそれを備えた電子写真装置 〈要約〉搬送スパンに沿って配置された複数の画像形成部に対し記録用紙を搬送 する転写搬送ベルトが蛇行時に回転駆動する検知リングのトルクにより 制御ローラの可動端をベルト走行方向前側に移動させてベルト蛇行を制 御するようにした電子写真方式のカラープリンタにおいて、ベルトレイ アウト上の過剰な制約を受けることなく、転写搬送ベルトに対する制御 ローラの蛇行制御機能を適正に発揮させることができるようにする。制 御ローラ及び転写搬送ベルト間の摩擦係数 μ が $\mu = 0.3$ である場合に、 該両者間の接触面積SをS ≥ 8250mm ² とするようにする。
願 2000-382362[2000/12/15] 開 2002-182535[2002/06/26] 登 3838873-[2006/08/11]	名川 進 阿部 勇喜 成彰 中元 忠繁 木原 敦史	〈名称〉ブレード 〈要約〉別途プライマー処理が施されていないにもかかかわらず、支持板金とブレード部材との接着性が良好なブレードを提供する。本発明に拘わるブレードは、支持板金と該支持板金に接着剤を介して接着されたブレード部材とを備えてなるブレードにおいて、前記支持板金は、表面被膜としてエーテル・エステル系ウレタン樹脂層を有してなり、ポリエステル系、ウレタン系、ポリアミド系、エチレン酢酸ビニル共重合体系、アクリル系、エポキシ系又はこれらの混合系の接着剤であり、且つ、前記表面被膜に直接接着されていることを特徴とする。
願 2001-3534[2001/01/11] 開 2002-205004[2002/07/23] 登 3790428-[2006/04/07]	見方 康範 峰 正和	〈名称〉ローラ外周面へのコーティング方法 〈要約〉浸積塗工方法における被処理ローラの上下による塗膜厚さのムラを解消し、小さい塗工装置で安価で製作でき、かつ、所定の粘度のコーティング液晶表示パネルを使用する場合にスパイラルマーク部分の膜厚ムラが小さいローラのコーティング方法を提供する。被処理ローラをこの軸心を水平にして回転させながら、液貯留槽に貯留されているコーティング液に、被処理ローラの一端部より徐々に接触させながら水平方向に移動し、つづいて被処理ローラの位置端部から徐々にコーティング液面より離間するローラ表面へのコーティング方法であって、被処理ローラをコーティング液面より離間する位置に残る液晶表示パネル切れ跡のローラ長さ方向の間隔を1mm~30mmの範囲とする。
願 2001-124174[2001/04/23] 開 2002-194155[2002/07/10] 登 3782677-[2006/03/17]	阿部 房男 七宝 邦夫 三木 朝博	〈名称〉カレンダー加工用ポリプロピレン樹脂組成物とそれより得られれるフィ ルムとその製造方法 〈要約〉カレンダー加工によって、ロールとられなしに、厚みが均一で表面が平 滑で、弛みがないフィルムを製造することができるポリプロピレン樹脂 組成物と、そのようなポリプロピレン樹脂組成物のカレンダー加工にて 得られるフィルムを提供する。ポリプロピレン樹脂 100 重量部に対し て、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化 マグネシウム及びタルクから選ばれる少なくとも1種の裁断性向上材 10~50 重量部を含むカレンダー加工用ポリプロピレン樹脂組成物で あってツインキャピラリーレオメーターにて温度170℃及び180℃にお いて剪断速度を10000(1/秒)としたときの伸長粘度が2000~5900Pa・ sの範囲にあり、ツインキャピラリーレオメーターにて温度170℃及び 180℃において剪断速度を10000(1/秒)としたときのダイスウェル比が 1.0~2.5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/分としたときの溶融張力が1gf以上であること 特徴とするポリプロピレン樹脂組成物が提供される。ポリプロピレン樹 脂組成物から得られるポリプロピレン樹脂フィルムが提供される。ポリ プロピレン樹脂組成物をカレンダー加工するフィルムの製造方法が提供 される。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2001-267372[2001/09/04] 開 2003-74643[2003/03/12] 登 3768129-[2006/02/10]	佐藤 弘幸 野中 敬三 高橋 光彦	〈名称〉高負荷伝動Vベルト用ブロック及び高負荷伝動Vベルト、並びに高負荷伝動Vベルト用ブロック製造方法 〈要約〉高負荷伝動Vベルトにおいて、張力帯に勘合により係止固定されるブロックについて、その使用による補強材の強度低下を防止する。高負荷伝動Vベルト用ブロックの補強材は、ベルト初期使用状態では、使用による発熱によって硬度が上昇する亜時効状態とする。合金番号2024のアルミニュウム合金から成る補強材の素材を溶体化処理後に冷間圧延し、ベルト初期使用状態で亜時効状態になる自然時効を行ってJIS規格における質別記号T361の素材とし、ブロック状の補強材に形成加工する。
願 H10-332281[H10/11/24] 開 2000-158376[2000/06/13] 登 3769134-[2006/02/10]	堤 幹夫	〈名称〉電気コネクタ及び電気接続構造 〈要約〉ロボットのロータリジョイントのハンド側に集電リングを、またアーム 側に集電リング、に接触通電する電気コネクタをそれぞれ儲け、溶接 アース電流をな合すためのハンド側及びアーム側アースケーブル同士を 通電する場合、電気コネクタをコンパクトで簡単な構造としながら大電 流を安定して通電する。内周部に接触子を有する中空筒状のソケット と、ソケット内に摺動可能に挿通されたプランジャとを備え、プラン ジャの先端に集電リングの接触面に接触可能な先端接触部を、また外周 面にソケット内の接触子に導通する外周接触部をそれぞれ設け、このプ ランジャを圧縮ばねで先端接触部がソケットから突出するように付勢す る。接触子と外周接触部との常時接触導通により、プランジャに棒状の 接点接触部を別途に設けるのを不要とする。
願 2001-356075[2001/11/21] 開 2003-155841[2003/05/30] 登 3850272-[2006/09/08]	岡本 武明	〈名称〉建築物用制振装置 〈要約〉戸建て住宅の屋上等に設置される建設物制振装置において、振動系の固有振動数を調整するコイルばねの取付けや交換作業を容易化し、作業効率を向上しながら、マス部材の回動に起因する制振作用の低下を実質的に解消し、されに、固有振動数の調整が比較的ラフなものであっても、 十分な制振作用を得られるようにする。ウェイトとメインフレームとからなるマス部材をその四隅で高減衰積層ゴムにより弾性支持する。メインフレームの略中央に貫通孔部を設け、その直下のセンターフレーム上に四角柱状のフレーム側ばね受け台を設けて、該ばね受け台の上側部分を前記孔部からメインフレームの上方に突出させる。フレーム側ばね受け台の回辺を囲むように4つのウェイト側ばね受け台を配設し、フレーム側及びウェイト側のばね受け台の間に引張コイルばねを掛け渡す。水平方向に並ぶコイルばねの間に、減衰部材を挟んで保持させる。
願 2001-358766[2001/11/26] 開 2003-156103[2003/05/30] 登 3749858-[2005/12/09]	大野 公睦 奥野 茂樹 野中 敬三	〈名称〉高負荷伝動用Vベルト 〈要約〉多数のブロックを張力帯に係止固定してなる高負荷伝動用VベルトB において、張力帯上下表面の帆布層の溶融摩耗を抑え、張力帯のクラッ ク寿命を向上するとともに、ブロックの斜行をなくし、ブロックを摩耗 させずに締め代を維持してブロックの破損寿命を向上し、騒音の経時変 化も小さくする。帆布層の帆布をベルト長さ方向の糸がアラミド繊維と されたアラミド帆布にするとともに、この帆布層のブロックとの接触側 に、帆布のアラミド繊維が直接的にブロックとするコーティングゴム層 を設ける。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2001-374028[2001/12/07] 開 2003-170431[2003/06/17] 登 3814529-[2006/06/09]	高嶋 均	〈名称〉ベルトの加硫成形装置及びベルトの加硫成形方法 〈要約〉ベルトの内周面又は外周面の少なくとも一方に凹条又は凸条を形成する ベルトの加硫成形装置及び加硫成形方法について、その凹凸形状の寸法 精度を向上させるとともに、製造コストの低減を図る。周方向に所定ピッ チで突条が形成された内金型と複数の金型片が周方向に集合してなる外 金型とによりベルト中間体を加圧・加熱してベルトを成形するように し、さらに外金型の型締めのときに、略円筒状のテーパスリーブにより 各金型片が同時に集合するように構成する一方、外金型の型開きのとき に、スクロールカム機構により各金型片が同時に分離するようにする。
願 2002-12570[2002/01/22] 開 2003-213055[2003/07/30] 登 3825327-[2006/07/07]	飯田 明	〈名称〉木質板エッジ用化粧シート 〈要約〉焼却しても有害な物質を発生せず、切断加工性、シート加工性、スリッ ト加工性、貼り加工性、接着力及びブロッキング性が良好な木質板エッジ用化粧シートを提供する。ポリプロピレン樹脂とタルクとを含有する 基材シートを作製する。ポリプロピレン樹脂としては、JISK6758によ る23℃に於ける曲げ弾性が1300MPa以上、JISK6758による230℃に於 けるメルトフローレートが0.5~10g/10分のものを使用する。この基材 シートの少なくとも一方の面に2層のプライマー層を形成する。基材 シート上に形成した第1プライマー層は非架橋型の樹脂からなる。
願 2002-30104[2002/02/06] 開 2002-356463[2002/12/13] 登 3809383-[2006/05/26]	赤司 信隆	〈名称〉液晶表示装置 〈要約〉タッチパネル方式の採用が可能で、補助照明に起因する液晶表示体の照 明輝度の不均一性が存在せず、均一な輝度を有するため、暗所において も高コントラストで、表示品位が高く、かつ、導光板等の補助照明器具 による厚みの増加がない、厚さの薄い液晶表示装置を提供する。
願 2002-120156[2002/04/23] 開 2003-312822[2003/11/06] 登 3730189-[2005/10/14]	佐藤 昭光	〈名称〉高グリップコンベヤベルト 〈要約〉粉塵の付着などによるベルト汚れが少なく、かつ、突起先端の破損によ るクリップ力の低下が少なく、更にクリップ力の水準が高い高グリップ コンベヤベルトを提供することを目的とする。高グリップコンベヤベル トの搬送面側に、上面がフラット形状で、上り角度が70°以下であり、 高さが0.8 ~ 3.0mm である軟質ゴムの主突起を多数設ける。
願 2002-150609[2002/05/24] 開 2003-343658[2003/12/03] 登 3735084-[2005/10/28]	渋谷 知哉 福永 健一	〈名称〉歯付ベルト 〈要約〉環境に対する負荷の小さい歯付ベルトを提供する。歯付ベルトは、エチレン・プロビレンゴムで形成された歯付ベルト本体のベルト歯側表面が補強布で被覆されている。補強布は、歯付ベルト本体側表面にエチレン・プロピレンゴムからなるゴム糊がコートされた後に乾燥させる処理が施された布で構成されている。
願 2002-202407[2002/07/11] 開 2004-42420[2004/02/12] 登 3787540-[2006/03/31]	金田 真明	〈名称〉ベルトスラブ成形装置および伝動ベルト 〈要約〉複数の駆動プーリによりベルトスラブを周方向にピッチ送りしつつ該ベルトスラブの周方向における各部位を1対のプレス金型により順にプレス成形するようにしたベルトスラブ成形装置において、成形位置でのベルトスラブのピッチ送り精度を改良し、ベルトスラブ上の被成形部位間の焼き境部分のビッチ精度を高くできるようにする。1対のプレス金型を、外周に断面円形状の成形面を有する第1プレス金型と、この第1プレス金型の成形面に対応する断面円弧状の成形面を有する第2プレス金型とで構成して第1プレス金型および駆動プーリによりベルトスラブをピッチ送りするようにし、そのピッチ送り毎に、第1プレス金型上のベルトスラブの部位を第2プレス金型で加圧する。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2002-237792[2002/08/19] 開 2004-76849[2004/03/11] 登 3780237-[2006/03/10]	犬飼 雅弘 野中 敬三	〈名称〉高負荷伝動用Vベルト 〈要約〉張力帯に多数のブロックを噛合してなる高負荷伝動用Vベルトを高速走 行させた場合の各ブロックの破損の発生を可及的に抑制する。各ブロッ クの嵌合部における上側凸条と奥突当て面との間にその樹脂部を上側に 凹陥させた凹陥部を設け、奥突当て面と上側凸条との間にエッジをなく して応力を分散させ、エッジでの応力集中による樹脂部のクラック発 生、及びこのクラックの先端を基点とするブロックの補強材のクラック 発生を防いで、補強材の上ビーム部が破断するのを防止し、ブロックの 破損に対する強度を高くする。張力帯の保形ゴム層が熱膨張しても、そ の膨張分を凹陥部に逃がして保形ゴム層の早期の永久変形を防ぎ、嵌合 部からの圧縮力によりブロックに過大な力のなくして張力帯及びブロッ ク間のガタの発生を防止する。張力帯の保形ゴム層の過度の変形による 発熱を抑え、その熱膨張や熱劣化を防ぐ。
願 2002-311202[2002/10/25] 開 2004-143325[2004/05/20] 登 3796476-[2006/04/21]	後藤 公也	〈名称〉導電性インク 〈要約〉低い加熱温度によっても高い導電性を有する被膜が得られるとともに、 描画前の乾燥によっても変質しないという相反する要求を両立する導電 性インクを提供する。金属成分とからなる金属コロイド粒子を主成分と する固形分と、溶媒とからなる導電性インクであって、前記溶媒は、水 と20℃における蒸気圧が17mmHg以下であるアルコール類化合物から なる導電性インク。
願 2002-329274[2002/11/13] 開 2004-162368[2004/06/10] 登 3829113-[2006/07/14]	松川 浩和	〈名称〉レール弾性締結装置 〈要約〉レール継目部に使用可能なレール弾性締結装置1を提供する。タイプレート2のレール取付部2aのレール敷設方向と直交する方向の両側にそれぞれ形成した両起立壁2bの上面に、該起立壁2bの上面の高さを低くする段差部2fをそれぞれけいせいして、この各段差部2fの上面に、レール締結用ボルト21の頭部を取り付けるためのボルト取付用凹部2bを形成するとともに、タイプレート2上面のレール取付部2a上に、レール高さ調整板14を設ける。
願 2003-179221[2003/06/24] 開 2005-15540[2005/01/20] 登 3757218-[2006/01/06]	松本 真哉 内藤 寛樹	〈名称〉粘着シート用基材フィルムとその製造方法 〈要約〉塩化ビニル樹脂フィルムからなる粘着シート用基材フィルムの代替品として、エチレン一酢酸ビニル共重合体を基材樹脂とし、柔軟で、皮膚によく追従し、しかも、表面の滑り性にすぐれており、また、表面に設けた粘着剤層上の剥離紙を剥離した際にも、フィルムが弯曲するカール性もなく、従って、救急絆創膏を含む皮膚貼付用粘着シートのための基材フィルムとして好適に用いることができる粘着シート用基材フィルムを提供する。本発明によれば、(a)重量平均分子量(Mw)が1×10 ⁵ を越えて、1×10 ⁶ 以下の範囲にあり、メルトフローレート(MFR)が1.0g/10分以下であり、酢酸ビニル含量が28重量%を越えて、35重量%以下であるエチレン一酢酸ビニル共重合体20~80重量%と、(b)ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体及びこれらの混合物から選ばれ、メルトフローレートが0.3~4.0g/10分の範囲にある少なくとも1種のポリオレフィン樹脂80~20重量%とからなる樹脂組成物からなることを特徴とする粘着シート用基材フィルムが提供される。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2003-287602[2003/08/06] 開 2005-54490[2005/03/03] 登 3839004-[2006/08/11]	藤田篤志	〈名称〉ゴム製袋体とその製造方法 〈要約〉従来、起伏ゲートに使用されるゴム製袋体は、手作りにより成形され、 個別に加硫されたゴム製袋体は、形状・寸法、物性が不安定であったの で、形状・寸法、物性などの品質が安定し、また、短納期で安価なゴム 製袋体を提供する。予め心体帆布5と未加硫ゴム層とを積層し、加硫プ レス機により加硫された長方形のゴム製袋体原反8を用い、このゴム製 袋体原反8の長さ方向中心線に沿って幅方向に折り曲げ、この折り曲げ られたゴム製袋体原反8の長さ方向両端部3,3'に、予め準備した未 加硫の内側ゴム62、シール用帆布61、未加硫の外側ゴム63を積層し たシール材7を長さ方向端部3,3'に覆うように密着させ、このシー ル材7を密着した長さ方向端部3,3'は加硫プレス機により加硫接着 されて密封され、寸法、物性など品質が安定した長さ方向端部を形成し ている。
願 2003-322498[2003/09/16] 開 2004-42660[2004/02/12] 登 3839011-[2006/08/11]	佐藤 裕喜 中野 礼吉	〈名称〉真空成形において、三次曲面を有する基材に沿って貼り合わせ加工を容易に行なうことができ、しかも、かくして得られた真空成形品において、フィルムの収縮がなく、更に、成形品に耐擦り傷性と耐摩耗性にすぐれる表面を与える塩化ビニル系樹脂フィルムと、そのようなフィルムを用いる真空成形方法を提供することにある。本発明による真空成形用塩化ビニル系樹脂フィルムは、ポリ塩化ビニル100重量部に対して、可塑剤0~35重量部と粒径6~12μm、平均長さ0.2~1.0mmのガラス短繊維0.5~30重量部を含み、クラッシュベルグ柔軟温度が20~50℃の範囲にある表面層をなすフィルムと、ポリ塩化ビニル100重量部に対して、可塑剤0~35重量部を含み、クラッシュベルグ柔軟温度が48~65℃の範囲にある支持層をなすフィルムとの多層フィルムからなる。
願 2002-76225[2002/03/19] 開 2003-252559[2003/09/10] 登 3834518-[2006/07/29]	東海より譲 渡のためバ ンドー発明 者なし	〈名称〉搬送装置 〈要約〉搬送ベルトをチェーンで確実に牽引できる搬送装置を提供する。搬送対 象物が載る無端状の搬送ベルト1と、搬送ベルト1の搬送対象物が載ら ない面に沿って周回可能な無端状のチェーン18と、チェーン18に向き 合うように搬送ベルト1に装着した多数の従動ラック19と、従動ラッ ク19に噛合し得るようにチェーン18に装着した多数の駆動ラック20 とを備え、チェーン18の移動を、駆動ラック20及び従動ラック19に より搬送ベルト1に伝達する。
願 2003-366407[2003/10/27] 開 2005-126642[2005/05/19] 登 3829133-[2006/07/14]	奥野 茂樹	〈名称〉伝動ベルト用ゴム組成物及び伝動ベルト 〈要約〉水素化ニトリルゴムとエチレン-α-オレフィンエラストマーとを組み 合わせて、摩擦伝動ベルト又は歯付ベルト用を製作するにあたり、耐熱 性、耐寒性、耐クラック性、低水久歪性、弾性率、低自己発熱性、耐摩 耗性及び加工性をバランス良く改善する。エチレン-α-オレフィンエ ラストマーによる海相に水素化ニトリルゴムが島相となって分散した海 島構造を採用するとともに、不飽和カルボン酸金属塩を上記海相と島相 とに高い分散度をもって存在させるようにした。

特許番号	発明者	発明の名称・要約	
願 2004- 38529[2004/02/16] 開 2004-167681[2004/06/17] 登 3858026-[2006/09/22]	堤 幹夫	〈名称〉ロータリジョイント 〈要約〉固定体及び回転体の間で複数の異なる電気信号を授受刷る電気信号ス リップリングを備えたロータリジョイントに対し、その電気信号スリッ プリングで電気信号を安定して伝達できるようにする。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枚のリング板状の固定側電極 のち、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枚のリング板状の回転電極のうち、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電極 積層体を設け、これら古手川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、この端部の固定側電極とそ れに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電極間に転動により両電極間で 電気信号を授受する複数の球体を配設する。	
願 2004-148985[2004/05/19] 開 2005-330043[2005/12/02] 登 3825452-[2006/07/07]	岩田 幸浩 豊田 秀久	(名称) コンペヤベルト (要約) 優れた搬送効率を有しつつ、搬送物の飛散や、異物混入のおそれを防止しうるコンペヤベルトを提供することを課題としている。ベルト本体と、酸ベルト本体の幅方向に延在し、且つ長手方向に所定問隔を設けてベルト本体に立設された複数の横枝とを備え、前記様は、前記ベルト本体の幅方向の両側線部を互いに引き寄せ、重ね合わせたパイプ状態となり得るように、前記横枝のベルト本体の幅よりも短くされ、前記ペルト本体には、前記パイプ状態にて、前記ベルト本体の内側の側端部を当接させ得るように、前記横枝のベルト本体幅方向外側に、ベルト本体の長手方向に延在する線状突起が設けられていることを特徴とするコンペヤベルトを提供する。	

新製品紹介 🖝

-0

環境に優しく、柔軟性に優れた「ウルトラ柔軟エコ・シンクロベルト」の紹介

(担当: 伝動事業部 伝動技術研究所 設計2グループ)

◎はじめに

近年急速に発展しつつある情報処理機器の分野における作業の省力化、迅速化、合理化は、エレクトロニクスお よび各種センサの飛躍的発展と普及により、各種応用機器の小型、高速、高精度化を促進しており、中でも金融機器 などに代表される省力化は一層進展しております。

これらの装置には、紙幣、紙、券などの搬送用として多くのベルト類が採用されており、装置機能の多様化、高 精度化、環境条件の多様化により、ベルトにも様々な機能を持つ特殊なベルトが要求されています。また、地球規模 で環境負荷物質の削減に配慮したベルトが要求されています。

◎開発の背景・ねらい

当社では、環境に配慮した非ハロゲン系ポリマーを使用した「エコ・シンクロ」をすでに販売しております。ま た従来よりクロロプレンゴムを使用した柔軟仕様・ウルトラ柔軟仕様がございましたが、今回「エコ・シンクロ」で 開発した技術を活用し、更に柔軟性を強化し、紙幣・カード等の搬送用途を目的とした、人と環境に優しいEPDMゴ ムを使用した「ウルトラ柔軟エコ・シンクロ」を製品化いたしました。

◎製品のラインアップ

台形歯 MXL







◎製品の特長

① 耐熱老化性に優れ、安定したグリップ力(搬送力)を維持します。



② 耐寒性に優れ、寒冷地でも曲げ癖がつきにくく、低い起動トルクで搬送可能です。



③耐オゾン性に優れ、タバコの消臭目的などの高濃度のオゾン環境に耐えます。



④環境にやさしい非ハロゲン系ポリマーを用いています。(環境負荷物質の廃絶を目指したRoHS指令に適合しております)

クロロプレンゴム (CR ゴム)

エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM ゴム)



(−CH₂−CH₂−)_m−(−CH₂−CH−)_n−第3成分 │ CH₃ 新製品紹介

バンドースキージーDタイプの紹介

(担当:バンコラン部)

IT (情報技術)分野の発展と共に、微細化、極薄膜化が要求されているスクリーン印刷におきまして、その重要な機能を担うスキージーに関し、当社ではこれまで、機能別にAタイプ(耐磨耗性)、Bタイプ(耐溶剤性)、Uタ イプ(超耐溶剤性)、Sタイプ(耐極性溶剤)、ASタイプ(静電防止)を開発、販売してまいりました。また形状的 には平スキージー、角スキージー、剣スキージーを、構造的には樹脂板複合スキージー、二層スキージー等を品揃え してまいりました。

用途としては、アート・銘板等の一般印刷、プリント基板、セラミックコンデンサーの電極印刷、FPD(フラットパネルディスプレイ)の蛍光体印刷等、各種のスクリーン印刷にご使用いただいております。また、上記のSタイプは、高極性溶剤による膨潤が極めて小さく、耐熱性ポリイミドペーストの印刷に最適です。

当社では上記に加えて、このたび大型FPD基板印刷対応スキージーとして、長尺のバンドースキージーDタイプを開発、販売を開始いたしましたので、下記にご紹介いたします。

昨今、大型化するFPD基板印刷においては、一回に印刷されるペーストの量も多いことから、長尺に加えて、肉 厚、広幅化が必要とされており、それらの要求に応えることのできる超大型スキージーとして開発いたしました。

(特長)

- ① 寸法は、肉厚 最大20mm、幅 最大100mm、長さ 2700mmまで対応できます。(標準サイズを表1に示します。)
- ②素材は超耐溶剤性ウレタン(弊社Uタイプ)を使用しているため、ペーストによる膨潤を抑えることができます。 (溶剤への浸漬試験結果を図1、図2に示します。)

厚み (mm)	幅 (mm)	硬度 (JIS A)	最大長さ (mm)
9.0	50	60	2700
9.5	80	70	
13	100	80	
15		90	
20			

表1 標準サイズ



図1 溶剤浸漬比較① 浸漬溶剤:ブチルカルビトールアセテート 試料サイズ:9.5×20×50 (mm) 硬度70



図2 溶剤浸漬比較② 浸漬溶剤:メチルセロソルブ 試料サイズ:9.5×20×50 (mm) 硬度70







国内事業所

本社事務所	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		■販売・加工サービス関係会社		
生産技術センター	TEL(018)2522523 FAA(018)2522547 神戸市兵庫区宣原通37目1番652-0882 DEL(029)000-02907 DEL(029)201 & DEL(029)	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		
R&Dセンター	1EL(078)681-6686 FAX(078)681-6492 神戸市兵庫区芦原通3丁目1番6号 〒652-0882	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		
受 業 木 部	TEL(078)681-6681 FAX(078)651-7997 重立都進反支4丁目1番92号(三田NNビル) 〒108-0014	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		
▲ 兩門 及 如	TEL(03)5484-9111 FAX(03)5484-9112	バ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		
正画開光即	TEL(06) 6345-2636 FAX(06) 6345-2677 E-mail: eihatu@bando.co.jp	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	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		
直需営業部	E-mail : tokyo@bando.co.jp TEL(03)5484-9100 FAX(03)5484-9106	北陸バンドー販売株式会社	富山県富山市間屋町3丁目2番19号 〒930-0834 TEL(0764)51-2525 FAX(0764)51-8148		
AMP営業部 MMP営業部	TEL(03)5484-9114 FAX(03)5484-9108 TEL(03)5484-9104 FAX(03)5484-9110	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		
流通営業部名古屋支店	TEL(03)5484-9102 FAX(03)5484-9107 名古屋市中村区名駅3丁目25番3号(大橋ビルディング)〒450-0002	株式会社近畿バンドー	大阪市都島区毛馬町2丁目10番1号 〒534-0001 TEL(06)4253-3160 FAX(06)4253-3531		
	TEL(052)582-3251 FAX(052)586-4681 E-mail : nagoya@bando.co.jp	バンドーエラストマー株式会社	神戸市兵庫区明和通3丁目3番17号 (バンドーグループファクトリー神戸) 〒652-0883 TEL (078) 652-5650 FAX (078) 652-5670		
A M P 営業部 流 通 営 業 部	TEL(052)582-3254 FAX(052)586-4681 TEL(052)582-3257 FAX(052)586-4681	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		
大阪支店	大阪市北区梅田2T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	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		
直需営業部	E-mail: 658454968000.co.jp TEL(06)6345-2638 FAX(06)6345-7752 TEL(06)6345-2639 FAX(06)6245-8272	■製造関係会社			
M M P 営業部 流 通 営 業 部	TEL (06) 6345-6121 FAX (06) 6345-7750 TEL (06) 6345-2633 FAX (06) 6345-8273	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		
化成品事業部	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 丁EL (06) 6345-2671 FAX (06) 6345-2615	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 〒682-2600 TEL(078)651-0512 FAX(078)682-2601		
贩 売 部	TEL(06) 6345-2671 FAX(06) 6345-2615 E-mail : o.kasei@bando.co.jp	ビー・エル・オートテック株式会社	神戸市兵庫区明和通3丁目3番17号(バンドーグループファクトリー神戸) 〒652-0883 TEL(078)682-2611 FAX(078)682-2614		
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	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		
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	■その他サービス関	係会社		
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	バンドートレーディング株式会社	神戸市兵庫区水木通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		
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 (072) 482-7711 FAX (072) 482-1173	バンドー興産株式会社	神戸市兵庫区水木通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		
南海工場	大阪府泉南市男里5丁目20番1号 〒590-0526 TEL(072)482-7711 FAX(072)482-1173	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		
和歌山工場	和歌山県紀の川市桃山町最上1242番地5 〒649-6111 TEL(0736) 66-0999 FAX(0736) 66-2152	西 兵 庫 開 発 株 式 会 社 (千草カントリークラブ)	兵庫県宍粟市千種町鷹東24番地2 〒671-3212 TEL(0790)76-3333 FAX(0790)76-3310		
伝動技術研究所	和歌山県紀の川市桃山町最上1242番地5 〒649-6111 TEL (0736) 66-1931 FAX (0736) 66-1934				
MMP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				
バンコラン部	兵庫県加古川市平岡町土山字コモ池の内648 〒675-0104 TEL (078) 942-6065 FAX (078) 942-6081				

海外関係会社

北米地域 Bando USA, Inc. (Corporate Office 1149 West Bryn Mawr, Itasca, Illinois 60143, U.S.A. TEL 1-630-773-6600 FAX 1-630-773-6912 (Bowling Green Plant) 2720 Pioneer Drive, Bowling Green, Kentucky 42102-4860, U.S.A. TEL 1-270-842-4110 FAX 1-270-842-6139 欧州地域 Bando Kockaya Belt Manufacturing (Turkey), Inc. Inasan Dede Cad. 1000 Sokak, Gebze Organize Sanayi Bolgesi, 41480 Gebze, Kocaelin, TURKEY TEL 90-262-751-1691 FAX 90-262-751-1698 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. Bando Iberica, S.A. Calle Francesc Layret, 12-14, Naves 4-5, Poligono Industrial Sant Ermengol II, 08630 Abrera, (Barcelona), SPAIN TEL 34-93-7778740 FAX 34-93-7778741 アジア地域 Bantech Korea Co., Ltd. #814, ChangGang B/D, 22, Dohwa-Dong, Mapo-Gu, Seoul City, 121-763, REPUBLIC OF KOREA TEL 02-2051-9130 FAX 02-2051-9131 Bando Jungkong Ltd. 4Ba-705 (Shihwa Indus. Zone, Mechatronics Complex), Songgok-Dong, Ansan City, Kyongki-Do, REPUBLIC OF KOREA TEL 82-31-432-9800 FAX 82-31-432-8198 Bando Korea Co., Ltd. Bando Korea Co., Ltd. 869-1, Eogok-Dong, Yang San City, Gyung Sang Nam-Do, 626-220 REPUBLIC OF KOREA TEL 82-55-371-9200 FAX 82-55-388-0087 Bando Belt (Tianjin) Co., Ltd. No. 37 of HaiTong Avenue, TEDA, Tianjin, 300457, CHINA TEL 86-22-6623-7077 FAX 86-22-6623-7036 Bando Manufacturing (Shanghai) Co., Ltd. Rm. B, First Floor, Block 56, No.199, Riying North Road, Wai Gao Qiao Free Trade Zone, Pudong District, Shanghai, CHINA 200137 TEL 86-21-5046-0161 FAX 86-21-5046-0649

Bando Manufacturing (Dongguan) Co., Ltd. Building ZF8, ZhenAn Industrial Park, ZhenAn Road, ChangAn Town, DongGuan City, GuangDong Province, CHINA TEL 86-769-8564-5075 FAX 86-769-8564-5081 Bando Siix Ltd. Room 2210, Shun Tak Centre, West Tower, 200 Connaught Road Central, HONG KONG TEL 852-2494-4815 FAX 852-2481-0444 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 Philippine Belt Manufacturing Corp. 2nd Floor, Siemkang Building, 280-282 Dasmarinas Street, Binondo, Manila 1099, PHILIPPINES TEL 63-2-241-0794 FAX 63-2-241-3279 Bando Manufacturing (Thailand) Ltd. 47/7 Moo 4, Soi Watbangpla,Tambol Bankao, Amphur Muang, Samutsakorn, 74000, THAILAND TEL 66-3446-8422 FAX 66-3446-8415 Pengeluaran Getah Bando (Malaysia) Sdn. Bhd. No.2, Jalan Sengkang, Batu 22, Kulai 81000, Kulai, Johor, MALAYSIA TEL 60-7-663-5021 FAX 60-7-663-5023 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 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 (India) Pvt. Ltd. 26, Sector 34, EHTP, Gurgaon-122001 (Haryana) INDIA TEL 91-124-403-4091 FAX 91-124-403-4094

国内関係会社



BANDO TECHNICAL REPORT No.11

バンドーテクニカルレポート

平成19年3月5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

