



BANDO TECHNICAL REPORT

バンドーテクニカルレポート



バンドーテクニカルレポート

No.16 2012年3月

目 次

巻 頭 言

「バンドーテクニカルレポート」第16号刊行に当たって1 常務執行役員 松岡 宏
特 別 寄 稿 無機粒子の有機媒体中での分散と複合材料2 西野 孝
研究論文 ゴム/亜鉛めっき鋼直接加硫接着系の劣化界面の観察
二輪車用変速Vベルトにおける動力損失要因の分離手法15 西川 隆/坂中 宏行
高速・長寿命帯電ローラの開発
銀ナノ粒子形成過程における素クラスターサイズ24 武居 正史/外村 卓也/山田 充/畑 克彦/桑本 滋生/米澤 徹
特許・実用新案登録一覧(2010年10月~2011年9月)
新製品紹介 バンドーリブエース・フィットの紹介
TOPICS (2011.3 ~ 2011.10)

BANDO TECHNICAL REPORT No. 16 (March, 2012)

CONTENTS

FOREWORD

On the 16 th Issue of the Bando Technical Report	 	1
Hiroshi MATSUOKA		
Senior Executive Officer		

SPECIAL ISSUE

Dispersivity of Inorganic Particles and Particulate Composites	2
Takashi NISHINO	

REPORTS

Observation of Interface between Rubber and Galvanized Steel Bonded with Direct Curing Adhesion system after Aging under Elevated Temperature and High Humidity	8
Tsutomu SHIOYAMA/Hidetoshi HIRAHARA/Yoshiyuki OISHI/Eiichi NARITA/Kunio MORI	
A Method for Separation of Power Loss Factors in Variable Speed Belts for Motorbike Takashi NISHIKAWA / Hiroyuki SAKANAKA	15
Development of Speeding up and Long-life Bias Charge Roll Hiroki UOZUMI/Jun OHNISHI/Yasuhiko YOSHIDA	20
Size of Elementary Clusters in Silver Nanoparticle Formation	
Shigeo KUWAMOTO / Tetsu YONEZAWA	
PATENTS	29
NEW PRODUCTS	
TOPICS (2011.3 ~ 2011.10)	45





「バンドーテクニカルレポート」第16号刊行に当たって

松岡 宏 常務執行役員

平素は当社製品を御愛顧いただきありがとうございます。

昨年は1000年に一度といわれる東日本大震災が起こり、沢山の貴重な命が奪われる結果となり自然への畏敬の念 を強くいたしました。また、同時に起こった原子力発電所の事故により、科学技術の限界をも感じさせられる年で ありました。

さて、経済状況につきましては上記の大震災により、また、タイ国における大洪水などの影響によりサプライ チェーンが寸断され、瞬時に世界経済へ影響をおよぼしたことは、御存知のごとくであります。グローバル化が進 展しますと、地球全体の距離が短くなるというより、「我々は地球丸に同乗し、様々な変化を同時体現している」 と考えるべきと思われます。技術開発・製品開発におきましても地球丸の変化を的確に捉え、グローバルな視点で お客様に喜ばれる開発を進めていく必要性を痛感しております。

このような環境下、当社は2004年より「環境・省エネ」をキーワードに世界中のお客様に対し新たな価値を御提 供する製品開発に継続的に取り組んでおります。これを実現するには、「ゴム・プラスチックの加工」技術の深耕、 特に分散技術と異材料の接着技術の向上や革新は欠かすことが出来ない要素であります。今回、この取り組みの一 環を御報告するとともに、これらを通じて実現した製品の一部を御報告させていただきます。また、次世代の開発 製品として、ナノテクノロジーを活用したナノ粒子の技術開発を実施しており、この内容につきましてもあわせて 御紹介をさせていただきます。

ぜひとも御高覧いただき、御意見・助言などをいただければ幸甚に存じます。

Foreword

On the 16th Issue of the Bando Technical Report

As always, we thank you for your patronage and interest in our products.

Last year's Great East Japan Earthquake was a once-in-thousand-year occurrence. Many precious lives were lost and we were awe-struck by the force of nature. Also, the resulting accident at the nuclear power plant reminded us of the limits of our science and technology.

The earthquake and the great floods in Thailand caused immense damage to supply chains, and had a sudden and widespread affect on the local and world economies. The progress of globalization has made the world smaller. We are all passengers on the earth and are simultaneously affected by change. R&D and product development require an accurate grasp of change in the world, and we need a keen global awareness to satisfy our customers.

Since 2004 Bando has worked to offer new value to our customers with "the environment and energy conservation" as keywords in our product development. We have strengthened our rubber and plastics processes to achieve this, particularly with essential improvements and innovations in dispersion and materials adhesion technologies. Some of our efforts in this regard are included in this Report. We also introduce some of our next-generation product development in nano technology, with a report on nano particle R&D.

We sincerely thank you for viewing this Report and would welcome your comments and opinions.

In K

Hiroshi Matsuoka Senior Executive Officer

特別寄稿

無機粒子の有機媒体中での分散と複合材料

Dispersivity of Inorganic Particles and Particulate Composites

西野 孝*1 Takashi NISHINO

Dispersivity of inorganic particles in organic solvent was reviewed using adsorption isotherm of polymer, transmission electron microscopy, sedimentation speed/rate experiment. Polymer with a small amount of polar functional groups adsorbed on the particle, which brings good dispersivity of particles in organic solvent with stereo-repulsive effect. High density of adsorbed polymer layer was found to contribute to the dispersivity rather than the thickness of adsorbed layer. High dispersivity is also achieved by surface treatment of the particles using proper silane coupling treatment. When the composite was subjected to the stress, the stress transfer to the incorporated particles through the matrix and interface was investigated using X-ray diffraction method. High stress concentration to the particles was found to bring about the mechanical reinforcement of the composite, especially for nanocomposite. The "X-ray diffraction method" proved to be quite powerful method for detecting the stress transfer of the composite in situ and non-destructively.

1. 緒 言

無機粒子充てん複合材料の作製にあたって湿式法を 採用する場合、微粒子を液体状態の媒体中に一旦分散 させ、それを塗布/成形させて利用に供する。粒子を いかに高分散させ得るかは、材料の性能を決定する上 で重要となる1。したがって、液体媒体中において微 粒子の分散性の評価法の確立がまず必要となる2)。微 粒子は高い比表面積を有することを特徴とする。表面 は不安定な場であり、自然は不安定を嫌うため、表面 積を減少させるドライビングフォースが働き、自然に 任せると微粒子は自ずと凝集し、重力により沈降する ことになる。また、貴金属などの例外を除けば一般に 無機粒子表面には酸化層が存在し、さらに吸着水で覆 われている。この吸着水は500℃に加熱しても除去で きないほど強固に吸着している。この際、有機溶媒中 での広い水/油界面の存在は熱力学的に不安定であ り、やはり粒子の凝集を促すことになる。

図1には、媒体中に分散した任意の粒子間のポテン シャルエネルギーを模式的に示した。微粒子の分散安 定性は、粒子間の斥力に基づくポテンシャルエネル ギーの山で表される。粒子のブラウン運動やせん断な どの外力や、凍結などの刺激が加わって粒子間距離が 短くなってエネルギー障壁を超えれば、上述のように 粒子は凝集することから、分散安定化とはいかにこの 障壁を超えさせないようにするかということに他なら

*1 神戸大学大学院工学研究科 教授



ない。粒子間に働く斥力には静電反発力と立体反発力 が知られている。静電反発力は、粒子表面の電気二重 層の重なりあいに伴って働く斥力に基づいている。し たがって、ゼータ電位で指標されるような表面電荷が 粒子の安定性の目安になり、pH やイオン強度の増加 による電気二重層の圧縮やゼータ電位の低下はポテン シャル障壁の低下を意味し、DLVO 理論により希薄 水溶液系では定量的に考察されている。しかしながら 一方、誘電率の低い有機溶媒中では電離が妨げられ、 静電反発力は期待できない。したがって、有機溶媒中 での分散安定化は立体反発効果に基づく必要がある。 私どもの研究室ではこの点についてこれまで主に磁気 記録媒体の高性能化の観点から、疎水性主鎖骨格中に



図2 高分子鎖の吸着による立体安定化効果

少量の極性官能基を含有する高分子を粒子表面に吸着 させる手法の有効性を示してきた。

図2で模式的に示したように、2つの粒子が接近す ると吸着層が互いに重なることで高分子鎖の形態変化 から生じるエントロピー減少を嫌って立体反発作用が 働く。また吸着層の重なりは、その部位での高分子濃 度の上昇をもたらし、浸透圧により外部からの溶媒の 流入を促すことで粒子間を乖離させる作用も同時に働 く。このような吸着高分子の保護作用は分散安定化技 術として工業的にも広く用いられている。

2. 高分子吸着層の評価

化学種や環境に依存して無機粒子表面は性状を異に する。たとえば γ -Fe₂O₃粒子は両性であるのに対して、 二酸化ケイ素(シリカ)は顕著な酸性を示す。したがっ て、高分子鎖に導入する官能基としてもシリカに対す る吸着には塩基性官能基が求められる。そこでスチレ ンに対して塩基性官能基としてアミノ基を有するビニ ルアミン (VAM) を~12mol%ラジカル共重合した(数 平均分子量=1万)。

図3には、P(S-VAM) 共重合体のシリカ表面に対 する吸着等温線を示した。まず、PSホモポリマーは 全く吸着しないことがわかる。それに対してアミノ基 を含有させた高分子はシリカ表面に対して Langmuir 型の吸着を示した。この吸着層を透過型電子顕微鏡で 捉えたものが図4である。(A)は裸のシリカ粒子であ り、粒子間が密に接触している。一方、(B)では粒子 間に空隙が存在するように観察され、より高倍率像で はコントラストの弱い吸着層の存在が確認された。



図 3 シリカ表面に対する PS および P(S-VAM) 共重 合体の吸着等温線(溶媒;メチルエチルケトン、30℃)





図 4 (A) 裸のシリカ粒子、(B) 高分子吸着層 を有するシリカ粒子の透過型電子顕微鏡像

3. カップリング剤処理

高分子を吸着させる分散安定化法以外に、親水性の 粒子表面に特定の官能基を導入する手法としてカップ リング剤法が汎用されている。

図5には、メタクリレート骨格にトリクロロメチル



図5 シリカ粒子の沈降体積の経時変化



基を配したシランカップリング剤 (MPTMS) 処理を 施したシリカ粒子の沈降体積の経時変化を示した3)。 上述のようにシリカ表面には多数の水酸基が存在す る。これらとの間の脱塩酸反応により、Si-O-C 結合 を介してカップリング剤が粒子表面に共有結合固定化 される。このような処理を施したシリカ粒子をメタク リル酸メチル (MMA) のモノマーに分散させた。粒 子は重力により徐々に沈降するが、溶液の粘度が高い と沈降は妨げられ、対流やブラウン運動による搖動で 沈降が遅延される。この際、図6に模式的に示したよ うに、分散が良好であれば沈降する速度は遅く、出来 上がった沈降層の体積は小さい。一方、図1で示した ように粒子間のポテンシャルエネルギーの山が低く、 プラウン運動のエネルギーで容易に山を乗り越えて粒 子同士が凝集すると、沈降の速度は速く、また沈降層 の体積は大きくなる4)。図5の結果は、粒子表面にメ タクリロイル基を導入し、溶媒との親和性を上げた結 果、分散状態が良好となり、沈降速度が遅くなったこ とを意味している。一方、裸のシリカ粒子は速く沈降 し、8日目以降、平衡に達した。修飾シリカは10日目



図7 粒子/高分子間の親和性評価のための 偏在法の模式図

以降でも未だ平衡に達しておらず、その後も沈降を続 けた。したがって、この実験は分散性を的確に評価で きる手法であるが、特に良分散系やナノ粒子系では平 衡に達するのに長時間を要するという欠点がある。最 近では系に遠心分離を取り入れ、遠心力を加えること で沈降の加速測定を行う装置が市販されている。

同じ微粒子、同じ表面処理を施した系においても性 能発揮にあたってはマトリックスとなる高分子との相 性が重要となる。その簡便な見分け方として偏在法を 紹介する⁵⁾。溶媒に高分子を溶解させると一般に高分 子は相溶せず、相分離する。そこに微粒子が共存する と、親和性の高い高分子層に偏在する。

図7には、一例として γ -Fe₂O₃粒子の偏在状態を模式的に示した。ポリ酢酸ビニル (PVAc)、ポリスチレン(PS)、スチレンーブタジエンゴム (SBR)の3種類の高分子のテトラヒドロフラン溶液に γ -Fe₂O₃粒子を加えると、SBR層に粒子が偏在している。このことは γ -Fe₂O₃粒子が3種の高分子の中では最もSBRに親和性の高いことを意味する (PSとPVAcではPVAc)。さらにこの系にアクリロニトリルーブタジエンゴムを加えると、 γ -Fe₂O₃粒子はSBRからNBR層に移動して偏在する。つまり、SBRよりもむしろNBRに親和性がある。したがって、このような実験を通して γ -Fe₂O₃粒子と各種高分子との親和性の順列に関する知見を得ることができる。

表1には、われわれがこれまでに試みた分散性の評価法をまとめて示した。表面間力測定による吸着層厚みと密度の評価、レオロジー測定については既報を参照されたい²⁰。ここで得られた重要な結論は、分散性は吸着層の厚みよりも、むしろ吸着層の高分子密度に依存するということであり、昨今盛んに研究されるようになった、粒子表面からのリビングラジカル重合により生成する高密度ブラシ層は、分散安定性に対して大きな効果が期待できる。



4. 分散粒子への応力伝達と複合材料の補強



複合材料においては二種類以上の異種素材を組み合 わせることから、そこには必然的に界面が生じ、各素 材の特性のみならず、界面の接着性能が複合材料全体 の特性に大きな影響をおよぼす。したがって、複合材 料において界面の構造と物性についての知見を集積す ることが重要になる。われわれは従来、複合材料にお ける界面を通した応力の伝達状態に関して X 線回折 法を用いて検討を行ってきた。その原理を図8に示し た。複合材料全体に応力 σ のを付加すると、マトリッ クス、界面を通して充てん材結晶に応力 σ が伝達され る。この現象を回折ピークのシフトとして定量化する 手法が X 線回折法である。図8 で示したように、X 線の入射角 ϕ を変化させて、格子ひずみ ε_{ϕ} を測定し、 次式より σ が評価できる⁶。

 $\varepsilon_{\phi} \cdot E_{t} = \sigma (\sin^{2} \psi - v \cos^{2} \psi) + P (\cos^{2} \psi - v \sin^{2} \psi)$ $E_{t}, v は粒子の弾性率、ポアソン比である。同式は$



図 9 カップリング処理を施したシリカ粒子充てん
 PMMA 複合材料全体に加えた応力 σ₀と、
 充てん粒子に伝達された応力 σ の関係

ー軸応力下での複合材料中の粒子まわりの応力分布の 計測も可能であることを意味している。

図9には、平均粒子径1.5µmの結晶性シリカ粒子 を PMMA に対して15% v/v 溶融混練した複合材料に ついて、横軸には複合材料全体に加えた応力 のを、 縦軸にはシリカ結晶に生じた応力のを示した。なお、 シリカ粒子は充てんに先立って、各々図中に示したシ ランカップリング剤で表面処理を施した。メタクリロ 基を有するカップリング剤で粒子を処理した場合、図 5で示したように化学構造上の類似から PMMA に対 する親和性がよいことが期待できる。一方、パーフル オロアルキル鎖を導入すると、PMMA との界面での 接着は期待できない。図より、σ0=17MPa に至るま で両者の関係は原点を通る直線で表され、この応力範 囲で応力、ひずみ共に可逆的であった。一方、それ以 上のので屈曲点を迎えている。このことは複合材料 に加えた応力が充てん粒子に伝達され難くなっている ことを意味し、粒子/マトリックス界面での接着破壊 に基づいている。屈曲点前後でのσから判断すると、 界面接着の影響は初期変形時には全く観察されず、大 応力領域において重大になっていることがわかる。さ て、図の初期勾配 (σ/σ_0) を応力集中係数 γ と定義 すると1.5と得られた。これまで各種繊維、粒子充て ん複合材料に対して適応した結果、χの値が充てん粒 子への応力集中の程度を表す指標となり、充てん材と マトリックスの組み合わせ、異方性、接着性、粒子 径、粒子充てん量、疲労など、さまざまなパラメータ に依存して変化し、 y >1 で力学的な補強性が発現す ることを定量的に示した7-9)。

5. ナノ粒子充てん複合材料の補強性

粒子充てん複合材料において、クレイ充てん系の開 発が先駆けとなり、さまざまなナノ複合材料が報告さ れてきた¹⁰⁾。一般に、モンモリロナイト(MMT)層 間のカチオンを4級アルキルアミンで置換することで 疎水化し、層間へのモノマー、マトリックスの挿入、 *in situ*重合や混練による層剥離を経て高分子マトリッ クス中ヘクレイ単層をナノ分散させることでナノ複合 材料は作製される。単なる粒子充てん複合材料に比較 して、ナノ複合材料では極微量のクレイで力学的補強 性、気体バリア性などが飛躍的に上昇することが知ら れている。その原因として、MMT がマトリックス中 でナノ次元の厚みとμm次元の平面を有し、極めてア スペクト比が高いことが挙げられる。

たとえば、板状充てん材による補強式として著名な Halpin-Tsai 式はアスペクト比Aをパラメータとして 次式で表される¹¹⁾。

 $E_{\rm c} = \left\{ \left(1 + 2 \mathrm{A} \eta \, \mathrm{V}_{\rm f}\right) / \left(1 - \eta \, \mathrm{V}_{\rm f}\right) \right\} \, \mathrm{E}_{\rm m}$

 $\eta = \left\{ (E_{f}/E_{m}-1) \right\} / \left\{ E_{f}/E_{m}+2A \right\}$

これらの式にしたがうと、わずか5%の粒子の充て んで、A=100であれば、Emに比較してE。は3~5 倍になる。Forner らはナイロン6/MMT 系において MMTの層厚が1.2nmであり、単層剥離が生じている ことを透過型電子顕微鏡を用いて観察し、Aとしても 76を実測した¹²⁾。したがって、上述のA=100は必ず しも非現実的な値ではない。この際、充てん粒子が形 状として高アスペクト比になると粒子端が減少し、界 面を通してマトリックスから充てん粒子への応力伝達 が良好となり、結果として高い補強性をもたらすとし て定性的に説明することができる。そこでマトリック スとしてポリビニルアルコール (PVA)、充てん材と して MMT を対象としてナノ複合材料を作製した。上 述のように一般のナノ複合材料の作製にあたっては、 疎水化のため予め化学修飾が施されている。しかしな がらプロセスが煩雑になるだけでなく、層間挿入剤の 耐熱性や有機溶媒の利用などが問題視されている。一 方、PVA は水溶性高分子であり、MMT の水分散液と 単に混合し、水を蒸発させるだけで、PVAマトリッ クス中で MMT が層剥離したナノ複合材料となる。さ らに、PVA は生分解性も併せ持っており、プロセス も含めて環境調和性に富むことになる。MMT の回折 線は層間由来の反射と層内の反射に大別できる。層剥 離により前者は消失するが、層内反射として(060) 面に由来する回折ピークは残存する。

図10には、この060反射の応力によるシフトから評価した MMT の格子ひずみ(図中、右縦軸)、MMT の弾性率(400GPa)との積から、充てんした MMT に加わる応力(図中、左縦軸)と複合材料全体に加え た応力 σ₀の関係を示した¹³⁾。σ₀にともないσは直線 的に増加し、複合材料に加えた応力がナノ粒子に確実



図10 PVA/MMT(5%w/w)ナノ複合材料全体に加 えた応力 σ₀と、MMTに伝達された応力 σ の関係

に伝達されていることがわかる。ここで勾配より応力 集中係数 χ を求めると61となった。なお、MMT の弾 性率として400GPa は計算値であり、一方、178GPa の 値も報告されている¹⁴⁾。この場合 χ 値は27になるが、 いずれにしても χ としては大きな値である。図9の 結果と比較して、ナノ 複合材料では χ の値が一桁以 上大きい。すなわち、単層あるいはそれに近い形で層 剥離した粒子では厚み/平面長さ比に相当するアスペ クト比が極めて大きくなり、充てん粒子への応力の極 端な集中が生じ、これがナノ複合材料における極少量 添加での高い補強性をもたらしたものと考えられた。

図11には、バンドー化学(株)より提供いただいたナノ ダイヤモンド(ND)水分散液を用いて作製した PVA 系複合材料の弾性率と ND 充てん量の関係を示し た¹⁵⁾。なお縦軸は ND を充てんしない PVA のみから なるフィルムの弾性率(3.7GPa)で規格化している。 試料作製は極めて簡便であり、ND 水分散液に PVA



図11 ナノカーボン素材 (ND, CNT, GO) を充てん した PVA 複合材料の相対弾性率と充てん量の関係

表 2 キーワード検索(Web of Science)による論文数

	CNT	G/GO +/9	イアモンド
年度	カーボン	グラフェン・	ND
	トノチューブ	グラフェンオキサイ	۴
2010	4372	4289	179
2009	4208	2492	156
2008	4141	1542	171
2007	3248	690	103
2006	2664	343	66

粉末を投入し、加熱溶解させた後、乾燥させるだけの 環境調和プロセスである。なお、図中比較のため、炭 素系ナノ材料として著名なカーボンナノチューブ (CNT)、グラフェンオキサイド(GO)をPVAに充 てんした複合材料に対する結果を併せて示した。いず れの場合もわずか1%以下の粒子の充てんで弾性率が 飛躍的に増加していることがわかる。中において CNT や GOを充てんした系に比較しても PVA/NDの補強 性は顕著であり、1wt%の充てんで弾性率は9.7GPa (未充てんフィルムの2.9倍)であった。またこの程 度の充てん量では PVA の光学的な透明性はほとんど 損なわれず、同時に強度、ガラス転移温度、熱分解温 度、耐水性能、熱伝導度が上昇した。

6. おわりに

高分子吸着、カップリング剤処理粒子を例として、 有機溶媒中への無機粒子の分散ならびにその評価法に ついて概観し、ナノ複合材料の顕著な力学的補強性を 紹介した。

表2には、カーボンナノ素材についてキーワード検 索した学術論文数の経時変化を示した。学術研究上の 流行の変遷が明らかであり、おそらく GO 関連論文が 今後爆発的に増加することが予想できる。一方で、ナ ノ材料となりえる素材はそれ以外にも世の中に数多存 在している。たとえば最近 BN、WS2、MoS2が有機溶 媒中で簡便に単層剥離することが示された¹⁶。これら の粒子は各々熱伝導や摺動性に特徴があることが知ら れている。利用にあたっては価格の問題をクリアする ため、適所の探索が必須である。しかしながら、ナノ 粒子を適切にナノ次元で良分散させることで飛躍的な 物性向上を図ることができる点、マテリアルのパラダ イム変化が期待できる。そのためには付和雷同するの ではなく、確固たる信念に基づいた長期展望と、少し の勇気を持った材料研究・開発が望まれる。

文 献

- D.Hull, T.W.Clyne, "複合材料入門 [改訂版]", 宮入裕夫,金原勲,池上皓三訳,培風館(2003).
- 2) 西野 孝, "ナノ微粒子の調製および分散・凝集 コントロールとその評価"技術情報協会, (2003) pp.110-119.
- 3) 西野 孝, 接着, 45, 446 (2001).
- 4) T.Allen, "*Particle Size Measurement*", Chapman and Hall, 5th ed.(1997).
- 5) K.Nakamae, K.Sumiya, T.Matsumoto, *Prog. Org. Coatings*, **12**, 143(1984).
- 6) Xu Airu, T.Nishino, K.Nakamae, *Polymer*, **33**, 5167 (1992).
- 7) T.Nishino, D.Hirokane, K.Nakamae, *Composite Sci. Technol.*, **61**, 2455(2001).
- 8) T.Nishino, K.Hirao, M.Kotera, *Composites, Part A*, 37, 2269(2006).
- 9) 西野 孝, 日本接着学会誌, 48, 48 (2012).
- A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kajimoto, J. *Mater. Res.*, 8, 1179(1993).
- J. C. Halpin, J. L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.*, 16, 344 (1976).
- 12) D. Fornes, D.R. Paul, Polymer, 44, 4993(2003).
- S. Morimune, M. Kotera, T. Nishino, J. Adhesion Soc. Jpn., 46, 320(2010).
- 14) O. L. Manevitch, G. C. Rutledge, J. Phys. Chem. B, 108, 1428(2004).
- 15) S. Morimune, M.Kotera, T.Nishino, K.Goto, K.Hata, *Macromolecules*, **44**, 4415(2011).
- 16) J.N.Colemen et al., Science, 331, 568(2011).



西野 孝 Takashi NISHINO 神戸大学教授

ゴム/亜鉛めっき鋼直接加硫接着系の劣化界面の観察

Observation of Interface between Rubber and Galvanized Steel Bonded with Direct Curing Adhesion system after Aging under Elevated Temperature and High Humidity.

塩山 務*1 Tsutomu SHIOYAMA

平原 英俊*² Hidetoshi HIRAHARA 大石 好行^{*2} Yoshiyuki OISHI

成田 榮一*2 Eiichi NARITA 森 邦夫*2 Kunio MORI

The degraded interface layer between rubber and galvanized steel bonded with HRH (Hisile-Resorcinol-Hexamethylenetetramine) direct curing adhesion system was observed. After aging at 160°C for 150min. with the hot press machine, the low sulfur-content layer existing near the interface was disappeared. It meant that the free sulfur migrated through the resorcinol-resin concentrated layer, which formed by the rubber vulcanizing process, and then reached to the metal surface. It may be suggested that the reactive of sulfur and surface metal brings the degradation of adhesion.

On the other hand, after aging test at 70°C under RH 95% for 30days, the resorcinol-resin concentrated layer existing near the interface was degraded. It was shown that the degradation came mainly from the scission of resinrubber bond from aging test result of a SBR / Zinc powders / RH model compounds.

1. 緒 言

亜鉛めっき鋼は亜鉛の犠牲防食作用により優れた防 食性を有し、広く使用されている。ゴムと亜鉛の複合 製品において、ゴムと亜鉛の加硫接着方法は、大別す れば接着剤を用いる間接加硫接着法と接着剤を使用せ ずにゴム中に接着付与剤を練り込む直接接着法があ る。

ゴムと金属の複合製品はタイヤ、ベルト、防振ゴム、 免震・支承ゴム、ローラーなどとして産業分野におい て広く使用されている。これらの製品の機能および寿 命に影響する接着技術の発展は製品の顕著な品質向上 をもたらし、新たな機能の発現を可能にした。しかし ながら、接着現象の解明は被着体と接着剤の組み合わ せの多様性と界面の複雑さゆえに究明しつくされるこ とのない技術的課題であり、界面結合理論と現象論か らの推察の間で未だギャップを抱えた状況であるとい える。

金属とゴムの加硫接着は、主としてタイヤ製造にお ける黄銅コードとゴムの加硫接着に関して数多くの研 究がなされ¹⁻⁴)、その概要は明らかにされつつある。 しかしながら、黄銅とゴム間の接着強度発現の原点に ついても未だ統一された見解が周知されているとはい えない。加えて、亜鉛とゴムの加硫接着に関しては報 告の数は黄銅とゴムの加硫接着ほど多くはなく、その 概要すら明らかになっていない⁵⁻⁸。

先に、われわれは亜鉛コードと SBR の加硫接着に おける HRH 接着系(ヘキサメチレンテトラミンーレ ゾルシンー水和シリカ練り込み接着システム)の配合 因子であるレゾルシン系樹脂形成成分の役割について 検討行い、接着界面に高濃度の樹脂補強層が形成され ることを明らかにし、その層が補強層として働くとと もに、界面結合の役割も担うと考えた⁹⁰。

また、亜鉛めっき鋼はゴムとの直接加硫接着系にお いては加圧加熱接着安定性と耐湿熱接着安定性が問題 であることを報告した¹⁰⁾。一方、接着剤を用いた接着 においては湿熱劣化の初期に接着剤の凝集破壊が生 じ、その後亜鉛めっき層の腐食による亜鉛層の凝集破 壊に破壊部分が移行することが報告されている¹¹⁾。

本報では、亜鉛めっき鋼 — HRH 接着系の加圧加熱 による界面の変化と、湿熱による界面の変化の観察を 行い、それらの接着劣化機構について報告する。

^{*1} 産業資材事業部

^{*2} 国立大学法人岩手大学大学院工学研究科

2.1 材料および配合

被着体としては亜鉛めっき厚さが約25µm 総厚0.8 mm の亜鉛めっき鋼板を用いた。

ゴム材料は、Table 1 に示す配合を使用した。乳化 重合 SBR (SBR1500、SBR1503、JSR 製)、ステアリ ン酸(日本油脂製)、酸化亜鉛(堺化学製)、HAF カー ボンブラック(三菱化学製)、水和シリカ(東ソー・ シリカ製)、プロセスオイル(ジャパンエナジー製)、 促進剤 N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsul fenamide (CBS、 大内新興化学工業製)、硫黄(鶴見化学工業製)、リサー ジ(堺化学製)などはゴム用市販品を使用した。また、 レゾルシン(住友化学製)、ヘキサメチレンテトラミ ン(三新化学製)、アルキルフェノールレゾルシン共 初期縮重合物(以下 APRFCと略、住友化学製)、ヘ キサメトキシメチルメラミン(以下 HMMMと略、Cyanamid 製)などのメチレンアクセプター、メチレン ドナーは市販品をそのまま使用した。

硫黄と加硫促進剤を除く、全配合剤を神戸製鋼製 BR型インターナルミキサーにて混練り後、冷却した 10インチロールにて硫黄と加硫促進剤を添加し、コン パウンドを作成した。12時間以上静置後、所定厚みの シート状に成形して接着試料として準備した。

Materials	Weight (phr)	
SBR1500	100	
Stearic acid	2	
Zinc oxide	5	
Litharge	2	
HAF Black	30	
Silica	10	
Process oil	3	
CBS	1.2	
Sulfur	1.5	
Resorcinol	2	
Hexamine	1.5	

Table 1 Rubber formulation

2.2 接 着

亜鉛めっき鋼板は表面研磨後トルエンにて表面洗浄 を行い、直ちに被着体として加硫接着に使用した。ゴ ムシートと亜鉛めっき鋼板のはく離試験評価用には、 厚さ3.5mmのゴムシートと亜鉛めっき鋼板とを重ね 合わせ、150℃、3.5MPaで30分間プレス加硫を行い 接着試料を作成した。

2.3 劣化試験と接着評価方法

加圧加熱劣化試験は、前記の加硫試料をさらに

160℃、1.0MPaにて150分間プレス加熱を行った。湿 熱劣化試験は70℃、RH95%の恒温恒湿槽にて30日間 行った。耐熱水試験は恒温水槽を使用するとともに、 劣化促進のため沸騰水上に懸架する方法も合わせて採 用した。

はく離試験はJIS K6256 (2006) により測定した。

2.4 接着界面近傍の成分分析

接着界面近傍の元素分布を観察するため、EPMA の線分析と別に成分推定のために CKaスペクトルを 測定した。EPMA線分析は、島津製作所製EMX-SM 型を用い、加速電圧20KV、試料電流0.018µA、ビー ム直径1 µm、試料移動速度10µm/min.、X線取り出 し角52.5度にて測定した。CKa、SKa、PbMa、SiK αおよび ZnLαの測定を行った。また、界面近傍ゴム 層の炭素原子の帰属に関する情報を得るために行った CKaスペクトルの測定は、加速電圧15KV、試料電流 0.05µA、ビーム径10µm、X線取り出し角52.5度にて 測定を行った。線分析試料は、金属側から接着界面付 近にノッチを入れ液体窒素にて冷却した状態で破断し たものを測定した。破壊は大部分が亜鉛/鋼界面で、 はく離した状態で起き、ゴム側に亜鉛めっきが接着し た小片が偶発的に発生する状態となった。繰り返し小 片の作成を行い、ゴムとめっき亜鉛の破断面に段差の ない平坦な試料を採取し分析試料とした。湿熱劣化後 の試料は室温ではく離した後、ゴムを液体窒素にて冷 却し破断したゴム面を測定した。

2.5 高レゾルシン樹脂濃度物質の分析

接着界面に形成すると考えられるレゾルシン樹脂濃 度の高い層のモデル物質は、SBR1503/リサージ/亜 鉛粉末/APRFC/HMMM を2/2/2/6/3の重 量比で混合後150℃、60分間プレス加圧した試料を作 成した。亜鉛粉末は密閉供給される市販品を開封後直 ちに使用した。試料はSBR および APRFC、HMMM の三次元化されていない分子を除去するためソックス レー抽出器を用いトルエンにて4時間、続いてメタ ノールにて4時間抽出後不溶分(ゲル)を採取した。 次に、上記不溶分の湿熱劣化による分解成分を調べる ために、不溶分を沸騰水上で50時間加熱した後、再び トルエンとメタノールで抽出を行い不溶分と溶解分を 採取した。水蒸気処理前後の不溶分、水蒸気処理後の 溶解分(トルエン溶解分とメタノール溶解分を加えた もの)および基準物質としての SBR1503、APRFC の 組成分析を熱分解ガスクロマトグラフ(島津製作所製 GC-9A)を用いて行った。

3.1 加圧加熱劣化試験後の接着界面近傍の元素分布

黄銅めっきーコバルト塩法では、界面の硫化物の生 成が接着とその劣化に関与していることが報告されて いる^{2,6)}。Figure 1 に亜鉛めっきー HRH 法の加圧加熱 劣化試験前後の接着界面近傍の EPMA 線分析の結果 を示す。用いたはく離試料は、前報⁹⁾と同じゴムシー トと亜鉛めっき鋼板のはく離試験用試料である。加圧 加熱劣化試験前は完全ゴム破壊を示す接着状態であ り、160℃で1.0MPa、150分間劣化試験後の試料はゴ ム破壊と界面破壊が混在する程度に接着性が低下して いた。

Figure 1 より、接着劣化後は接着界面近傍約10μm の硫黄元素濃度が低い層において、加圧加熱劣化にと もない硫黄量が増大していることが認められる。すな わち、前報⁹⁰にてその存在を考察し、レゾルシン樹脂 の高濃度層と推察したπ電子成分の多い炭素からなる 化合物で構成された層に、加圧加熱にともない遊離硫 黄が拡散浸入し、亜鉛表面までゴムバルク層に近い濃 度に達している。黄銅めっきの場合は接着に適正な めっき表面の硫黄量が存在し、老化によりその硫黄量 が増すことにより接着が低下すると言われている⁶⁰。 一方、前報⁹⁾での亜鉛めっき-HRH系では接着界面 の結合に硫黄が関与している可能性は低いと考えられ る。熱劣化にともない硫黄が亜鉛表面に拡散した状態 で接着の低下が生じていることより、硫化亜鉛、ある いは接着結合に直接関わっている鉛の硫化物の生成が 加圧加熱による接着劣化形態である可能性が考えられ る。今後、接着界面および接着破壊面をさらに微視的 に成分分析を行い明らかにする必要がある。

また、コバルト塩系の直接接着系に対して HRH 系 が耐熱劣化性に優れることが確認されているが、その 理由として、硫黄の亜鉛表面への移動をレゾルシン樹 脂層が抑制するためと考えることができる。Seo らが 黄銅めっきにおけるコバルト塩/HRH の併用接着系 で、銅と亜鉛のゴム相へのマイグレーションを樹脂層 が抑制することを報告しており⁸、樹脂層の効果とし ては方向が逆であるが類似しているといえる。

3.2 湿熱劣化試験後の破壊面近傍の元素分析

湿熱劣化試験前後の破壊部分を推定するため、破壊 面近傍のSおよびSi濃度が低い部分と接着界面から 離れた通常濃度の部分のCKαスペクトルの測定を 行った。用いた試料は前報⁹⁾と同じ剥離試料である。 70℃、RH95%で30日間湿熱劣化試験を行った試料の





接着力は極めて低く、見かけ上は完全な界面破壊を呈 する。したがって、既に破壊面はコンタミネーション が生じている恐れがあるため、接着面に垂直に破断し た断面について測定を行った。

前報⁹⁰にて考察したように、 $\lambda = 23.12 \text{ O} \pm \ell' - \rho$ に対する半値幅の非対称性指数(高 λ 側半値幅/低 λ 側半値幅)は π 電子成分に帰属する低 λ 側に存在する ショルダーの張り出しの強度を示す。炭素 EPMA ス ペクトルは π 結合と σ 結合とでピークがシフトするこ とは知られている¹²⁰。得られた非対称性指数の結果を Table 2 に示す。前報⁹⁰において詳細を示した劣化試験 前の試料の非対称性指数は、S と Si 濃度が低くレゾ ルシン成分が多いと考察した接着界面から10 μ m 離れ たゴム層で0.70、接着面から50 μ m 離れた S、Si 濃度 がゴム内部層と同じである点で0.80であった。

一方、湿熱劣化試験後の試料では、接着界面から20 µmの点での非対称性指数は、湿熱劣化前の10µm点 の値に近く、接着界面から150 μ m のゴム部は湿熱劣 化前の50 μ m 部に近い値となっている。これらの結果 より、前報⁹⁰にてレゾルシン樹脂の高濃度層と推察し た π 電子成分の多い炭素からなる化合物で構成された 層が湿熱劣化により徐々に拡大していると推察され る。

上記の考察について、より広く界面近傍の元素分布 を見るために、湿熱劣化試験後のはく離試料の金属側 とゴム側の断面の SEM 写真と EPMA 面分析写真をそ れぞれ Figure 2 と Figure 3 に示す。Figure 3 の Pb (M α) は含有量が少ないために明瞭な面分析結果が得ら れなかったので線分析の結果を示している。また、 EPMA の面分析は強度コントラストであり、各視野 の元素分布が明瞭に認識できる検出強度レベルに調整 を行っている。はく離後の金属断面の観察結果である Figure 2 は SEM 写真と Zn の面分析結果から、SEM 写真左の基材の鋼板内部から中央付近の鋼と亜鉛めっ

Table 2 Asymmetric parameter of EPMA $C(K \alpha)$ of humid aged add	nerents
--	---------

Specimens	Focus position	Asymmetric parameter
Original	50µm inside from interface	0.80
	10μ m inside from interface	0.70
Aging for 720hrs at 70°C under RH 95%	1.5mm inside from interface	0.93
	150µm inside from interface	0.78
	20μ m inside from interface	0.74







Figure 3 SEM and EPMA intensity mapping images of rubber side peeled after aging for 720 hrs at 70°C under RH 95%

Table 3	GSC spectrograms peak intensity ratio and SBR content of the fractions
	from wet treated SBR/APRFC/HMMM reactive gel

	Ratio of GSC peak		Calculated SBR content	
Specimens	I(8.5)/I(1.4)	I(8.5)/I(2.2)	I(8.5)/I(1.4)	I(8.5)/I(2.2)
APRFC	0	0	0	. 0
SBR1500	12.6	16.3		-
Insoluble fraction of original gel	1.2	0.1	9	1
Insoluble fraction of steam treated gel	0.9	0.1	7	1
Soluble fraction of steam treated gel	8.4	12.7	67	78
Insoluble fraction of high humid treated gel	1.0	0.1	8	1
Soluble fraction of high humid treated gel	5.6	10.6	45	65

きとの界面、その右に約25 μ mの厚さの亜鉛めっき層 があり、その表面のはく離面が観察されていることを 示している。はく離後のゴムの断面を示す Figure 3 は SEM 写真と C (K α)の面分析結果から、SEM 写真左 にゴム内部層があり、右端に接着破壊面が観察されて いることを示している。Figure 2 の C (K α)の結果か ら亜鉛めっき表面には 5 μ m 程度のゴム層が存在して おり、Table 2 の結果とあわせると、湿熱劣化試験前 のレゾルシン樹脂の高濃度層と推察した層で破壊して いることを示している。また、Figure 3 の Si (K α) と S (K α)の面分析結果では、Si および S の低濃度 層が前報⁹⁰で測定した20 μ m から50 μ m 以上に拡大して いることが観測される。すなわち、Figure 1 の上図に は Si および S 濃度の低い約20 μ m の相が存在し、Table

BANDO TECHNICAL REPORT No.16/2012

2の非対称性指数は湿熱劣化により高樹脂濃度層が約 20μmから50μmに成長していることを示しており、 Figure 3の湿熱劣化後のSiおよびSの面分析結果は約 50μmの低濃度層が存在していることを示している。 これらの結果はSiおよびSの低濃度層が高樹脂濃度 層に相応することを裏付けるものである。以上から、 湿熱環境では加圧加熱劣化試験とは異なる接着劣化形 態となっていることが明らかとなった。

3.3 湿熱によるレゾルシン樹脂/ゴム反応物の劣化

接着界面に形成されていると考えられる樹脂の湿熱 による劣化形態を検討するため、モデル物質として2.5 項に記述した物質を調整し、湿熱劣化試験前の不溶分 と湿熱劣化試験後の不溶分および溶解分の成分比較を



Figure 4 Gas solid chromatography (GSC) charts of insoluble and soluble fraction of wet treated SBR/APRFC/HMMM reactive gel



Figure 5 Relation between Gas Solid chromatography (GSC) peak and SBR/(SBR+APRFC)

行った。Figure 4 に湿熱劣化試験前の不溶分、湿熱劣 化試験後の不溶分と溶解分および SBR、APRFC の熱 分解ガスクロマトグラフを示す。また、スチレンに帰 属するピーク (RT=8.5)の APRFC に強く現れるピー ク(RT=1.4)に対する強度比が組成に比例すると仮 定した検量線での各成分の位置づけを Figure 5 に示 す。HMMMに帰属すると思われるRT=2.2について も同様に行い、結果を Figure 5 にあわせて示す。図よ り読み取った各成分のピーク強度比と SBR 分率の推 定値を Table 3 に示す。結果は、湿熱処理前の不溶分 中の SBR 成分量に比較し湿熱劣化試験後の不溶分の SBR 成分量は減少しており、湿熱処理により生じる 溶解分の主成分は SBR であることを示している。こ の結果より、分子切断点は樹脂とゴム分子間あるいは SBR 分子内であり、採用した湿熱劣化試験条件では SBR 分子の切断は生じ難いと考えられることから、 分子切断点は樹脂とゴム分子間が主体であると推察さ れる。しかしながら、樹脂に帰属する熱分解生成物ピー クが湿熱処理前後で変化しており、樹脂自身も変質が

生じているものと推察される。

4.まとめ

HRH 接着システムを用いる亜鉛めっき鋼とゴムの 直接加硫接着系の加圧加熱劣化試験による接着界面 と、湿熱劣化試験による接着破壊面の観察を行い以下 の結果を得た。

劣化前の接着試料は接着界面近傍に硫黄元素濃度の 低い層が存在するのに対し、加圧加熱劣化後の接着試 料は硫黄元素が亜鉛表面までゴムバルク層に近い濃度 で分布している。すなわち、加硫接着時に形成された 高レゾルシン樹脂濃度層と推察される層中に、遊離硫 黄が拡散浸入し、金属表面までほぼ均一な濃度に至っ た状態で接着低下が生じている。

湿熱劣化試験後の接着試料破壊部分は加硫接着時に 形成された高レゾルシン樹脂濃度層と推察される層内 で生じている。モデル物質による評価において、ゴム 分子と樹脂分子との結合が切断していると考えられる 結果を得た。

参考文献

- 1) Van Ooij, W.j.: Surface Technology, 6, 1 (1977)
- 2) Van Ooij, W.j.: *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605 (1979)
- 3) Ayerst, R.C; and Rodger E.R.: *Rubber Chem.Technol.*,45, 1497 (1972)
- 4) Rutz.L.R.: Plasteu Kautschuk, 24, 705 (1977)
- 5) 芦田道夫、福本隆洋、渡辺貞三:日本ゴム協会 誌、50、807 (1977)
- 6) 芦田道夫:日本ゴム協会誌、57、501 (1984)

- 7) Albrecht, L.D.: *Kautsch Gummi Kunstst*, **25**, 531 (1971)
- 8) Seo, G.: Adhesion Sci. Technol., 11, 1433 (1994)
- 9)塩山務、森邦夫、大石好行、平原英俊、成田榮一:
 日本ゴム協会誌、80、77 (2007)
- 塩山務、森邦夫、大石好行、平原英俊、成田榮一:
 日本ゴム協会誌、80、325 (2007)
- 11)前田重義:接着の技術、13、No.1、1 (1993)
- 12) Yamasita, M.: Journal of Surface Analysis, 12, No.4, 377 (2005)

[付 記]

発表誌:日本ゴム協会誌、84、326 (2011)



塩山 務 Tsutomu SHIOYAMA 1976年 入社 産業資材事業部 二輪車用変速 V ベルトにおける動力損失要因の分離手法

A Method for Separation of Power Loss Factors in Variable Speed Belts for Motorbike

西川 隆*1 Takashi NISHIKAWA 坂中 宏行^{*1} Hiroyuki SAKANAKA

Recently in variable speed belts for motorbikes, it is getting more important to develop energy-saving technology corresponding to environmental problems. In this paper, a method for separating various factors of power loss is studied to improve the efficiency of power transmission in variable speed belts. By using this method, it is possible to clarify the proportions of each loss factor. Some hints toward improved efficiency are obtained from the view-point of what factors with large proportion.

1. 緒 言

二輪車は、アジアが最大の市場であり、将来的にも アジア市場は拡大が予測されている。そのアジア市場 における二輪車の主流は、125cc以下のモペット型二 輪車であるが、最近スクーターと同等の容易な運転性 が要求されるようになってきた。また、近年の世界潮 流である対環境性向上や化石燃料問題により車両の燃 費向上が要求されている。特に現行のスクーターの燃 費(40km/L)がモペット型二輪車(60km/L)よりも 悪いことが問題視され、ベルトには効率の向上が求め られている。

そこで本報では、ベルト効率の向上を図るために、 ベルト効率に影響する各動力損失要因を分離する方法 について検討した。ベルト効率を向上する各要因を分 離する手法を確立することで、ベルトにおける各動力 損失因子の内訳を求め、影響の大きい要因を明らかに して、ベルト効率の向上に役立てることを目的とし た。

2. 動力損失要因の種類について

変速ベルトにおいて効率に影響する動力損失要因 は、図1に示すように、ベルト側の損失とシステム側 の損失に分離できる¹⁾。ベルト側の損失としては、プー リに巻きつけ時に発生するベルト曲げによる損失、 プーリからの推力を受ける際に発生する側圧変形によ る損失、各プーリからの出入り時に発生する出入り摺 動による損失、ベルト重量に起因する速度依存による 損失、トルク伝達時に発生する張り側、緩み側張力差

*1 伝動技術研究所

による弾性スリップで発生する負荷依存による損失が あり、システム側の損失として、ベアリングなどの摺 動部材の摺動抵抗などによる損失がある。



3. 動力損失要因の分離方法

3.1 効率測定ベルトについて

測定は、図2で示す小型二輪車用変速 Vベルトの 代表であるシングルコグベルトで行った。本ベルト は、ベルト上側に綿帆布、心線にポリエステル心線、 心線周りに接着ゴム、保形ゴムに、短繊維補強したク ロロプレンゴム、その中間層にはナイロンのスダレを 配し、底帆布はナイロン帆布で構成されている。また ベルト下側にノッチを設けた形状となっており、ベル ト曲げに対して、柔軟性を施した構造となっている。

3.2 動力損失要因の分離手順

2節で述べた動力損失要因のうち、どの要因の影響 が大きいかを調べるために、図3に示す試験機を用い て、損失動力を測定することで、各損失要因の分離を 試みた。装置の概要としては、原動機にACモータ、



図2 シングルコグベルト

負荷機には DC モータで構成され、それぞれの試験軸 は伝動ベルトで繋がれており、試験軸には高精度トル クメータおよび、回転検出器を備えている。軸荷重 は、ドライブ側ユニット(AC モータ側)がベース上 に一体化されており、そのベースを引っ張ることで、 試験ベルトに張力を与える構造となっている。

動力損失要因を分離する方法としては、以下の手順 に示した通り、各ベルトにおいて張力変量・速度変量 試験を行って、ベルト曲げによる損失・側圧変形損失 +出入りの摺動損失・速度依存による損失・弾性ス リップによる損失・軸受け損失を、それぞれ図4~8 のように求めた。



図3 評価試験機概要

手順1:図3の試験機を用いて、図4のように、試験 ベルトを掛けずに試験軸の回転数を変量させ て走行し、軸受け損失の速度依存項(B値) および、一定損失(A値)を求めた。試験結 果の一例を図5に示す。

図5でグラフの切片であるA値は軸受けの一定損 失を表し、グラフの値からA値を減じたB値は速度 依存による軸受け損失を表している。



手順2:図6のように、試験ベルトを掛けて一定の張 力(無負荷)を与え、試験軸回転数を変量さ せて走行し、ベルトの速度依存による損失項 を求めた。試験結果の一例を図7に示す。こ の時に、軸荷重を変量して、同様の測定を行 い、それぞれの軸荷重時でのベルトの速度依 存による損失項を求めた。



図6 速度依存性の測定方法

ここで、

C 値は、ベルト曲げ+側圧変形+出入り摺動損失+軸 受け損失(荷重依存)を表し、図7においてベルト速 度0m/s時の切片から、手順1で求めた軸受け一定損 失(A 値)を減じて求めた。



D値は、ベルト速度依存損失を表し、図7の試験結果 から、A値、B値、C値を減じて求めた。

なお、側圧変形損失+出入りの摺動損失は摩擦係数 を変量した効率測定で分離可能であると考えるが、摩 擦係数の変量が困難であったため、今回は未実施であ る。

手順3:次に手順2で求めた軸荷重変量結果を用い て、回転数毎での結果をプロットする。この 測定結果より、手順1、2で求めた軸受け損 失の速度依存項と速度依存による損失を差し 引いてベルト曲げによる損失を求めた。試験 結果の一例(Drプーリ回転数5500rpm時) を示す(図8)。



ここで、

グラフの切片 E 値はベルト曲げによる損失を表している。

G 値は、側圧変形+出入り摺動による損失を表してお り、図8の結果から、E 値と F 値(荷重依存の軸受け 損失)を減じて求めた。尚、F 値は実験により求める 事が出来ない為、軸受けメーカーの技術資料記載の計 算式³¹より求めた。

手順4:試験ベルトを掛けて一定回転数(一定張力) で、負荷を変量させて走行し弾性スリップに よる損失(△Ws)を求めた(図9)。なお、 △Ws は次式²⁾によって算出した。



図9 スリップ損失動力測定結果

$\Delta Ws = W \times s$
$W = (T \times 2\pi N)/60$
$s = 1 - \frac{Ni_0 \times Ns_1}{Ni_1 \times Ns_0}$
ここに、
ΔWs :スリップ損失動力(W)
W :入力動力 (W)
s :スリップ率
T :入力トルク (Nm)
N :入力回転数 (rpm)
Nio:無負荷時入力回転数 (rpm)
Ni1:負荷時入力回転数 (rpm)
Ns ₀ :無負荷時出力回転数 (rpm)
Ns1:負荷時出力回転数 (rpm)

4. 動力損失要因の分離結果

3章で求めた各因子のベルトの各動力損失を入力ト ルク毎に分離した結果を、図10に示す。この分離結果 グラフのレイアウトは、Lowレイアウト (Dr プーリ ピッチ径 ϕ 45mm、Dn プーリピッチ径 ϕ 118mm、Dr プーリ回転数5500rpm、軸荷重284N) である。



図10よりシングルコグベルトは、常用の入力トルク の範囲内(~2Nm)ではベルト曲げによる損失およ び側圧変形+出入り摺動による損失の影響が大きいこ とがわかった。ただし、伝達トルクを大きくすると、 弾性スリップによる損失が大きくなることがわかる。

ここで、軸荷重を変量した場合の各損失トルクの関 係を追加したものを図12に示す。

その結果、軸荷重が大きくなることで出入り+側圧に よる損失が大きくなっている。これは、ベルトが受け る側圧が大きくなって、図11の破線で示したようなベ ルト側圧による座屈変形による損失が大きくなること が原因だと思われる。



また、軸荷重を大きくすることで弾性スリップによ る損失が小さくなっている。これは、軸荷重が大きく なることで側圧が大きくなり、摩擦力によるベルト伝 達力が上昇したことが原因だと思われる。

このことから、シングルコグベルトの効率を向上す るためには、低ベルト曲げ剛性と高側圧剛性とを両立 した仕様にする必要があることがわかる。

図12より、軸荷重と入力トルクによって大きく変動 する出入り+側圧による損失と弾性スリップによる損 失に注目し、両損失の和が軸荷重や入力トルクにどの ような影響を受けるかを見たものが図13である。

その結果、前述で述べたように、軸荷重を増加する と、出入り+側圧による損失は増えるが、弾性スリッ



プによる損失は小さくなる傾向を示し、低トルク域(~ 6 Nm) では、低荷重時の動力損失が小さいが、高ト ルク域では、低荷重よりも高荷重の方が小さくなるこ とがわかる。

このことから、伝達トルクに見合った適正張力、す なわち、弾性スリップによる損失と、出入り+側圧に よる損失との総和が最も小さくなる張力に設定するこ とでさらなる効率向上が望める。



図13 入力トルクと損失動力の関係 (出入り+側圧+弾性スリップによる損失の和)

5. まとめ

- ベルト効率に影響する要因の新たな分解手法を獲 得できた。
- 2)本手法を用いた結果、シングルコグベルトに関しては曲げによる損失、側圧+出入りの摺動損失の影響が大きいことがわかった。
- 3)ベルト効率の良い状態で使用するには、伝達トルクに応じた適正な張力を与える事が重要であることがわかった。

参考文献

- 1) BANDO Technical Report, No. 13, p. 16 (2009)
- 2)ベルト伝動技術懇話会編:ベルト伝動・精密搬送の実用設計、養賢堂
- 3) NSK テクニカルレポート



西川 隆 Takashi NISHIKAWA 2006年 入社 伝動技術研究所



坂中 宏行 Hiroyuki SAKANAKA 1990年 入社 伝動技術研究所

Development of Speeding up and Long-life Bias Charge Roll

魚住京生大西淳吉田裕彦Hiroki UOZUMIJun OHNISHIYasuhiko YOSHIDA

In plain paper copying processes, the contact electrostatic charge method has been developed to substitute for the corona electrical charge method. A conductive roll with elasticity is used for this new charge method. This roll is superior in environmental performance, but it has problems with electric conductivity changes and it is unsuitable for high speeds and long-life.

We have developed urethane materials having stable mid-range conductivity to solve this problem. As a result, we have developed a bias charge roll which is suitable for high speeds and long-life.

1. 緒 言

従来電子写真方式における感光体の帯電方式として は、高い帯電能力と安定性が得られるコロナ放電方式 が主流であった。しかし、この方式において①電源や 電流ロスが大きくなること、②放電によってオゾンが 生じることなどが問題視されるようになり、オゾンレ スの特徴を持つ近接放電方式(接触帯電方式)が開発 された。

近接放電方式は主に帯電ローラが用いられる。この 方式は省資源のためのコンパクト化、省エネルギー 化、オゾン発生の低減などの点でコロナ放電方式より 優れており、環境負荷の点で有利であるが、使用環 境、経時変化における電気抵抗の安定性などに問題が あり、高速化や長寿命化に不向きであるという欠点を 持っている。

昨今の環境問題により業界では省エネ化、コンパク ト化、長寿命化の動きがいっそう高まり、高速化の動 きも進んでいる。また有害物規制の動きによりオゾン 発生量の規制も厳しくなってきている。これらのこと より、帯電ローラのニーズが高まり、弱点である高速 化、長寿命化に対する性能の向上が強く求められるよ うになってきた。

そこで今回、当社で現像ローラとして実績のある カーボン導電を用いたウレタンを内層に用いることで、 これらのニーズを満たす帯電ローラの開発を検討した。

2. 実験と考察

2.1 帯電ローラの高速・長寿命化に向けて

帯電ローラを高速機や長寿命機に用いると帯電量が

不足しやすい。また、直流電圧制御であることが多い ため、感光体の表面電位が不安定になりやすい傾向に ある。これを改善するために、帯電ローラには抵抗の 高度な安定性が求められる。しかし、現在、帯電ロー ラの内層として用いられている EPDM やエピクロル ヒドリンゴムではそれぞれ、通電による経時変化や環 境変化によって抵抗が大きく変化するという性質を 持っている。

そこで自社評価により現像ローラとして実績のある カーボン導電を用いたウレタン内層を用いることで、 経時的、環境的変化による抵抗の変化が小さい帯電 ローラが得られることがわかってきた。

ウレタンを用いたローラは、抵抗の制御に用いられ るカーボンブラックの持つパーコレーション特性など の点から、一般的に低抵抗のものが作られている。し かし、低抵抗のまま帯電ローラとして使用すると感光 体のキズなどに対しリークを引き起こす。そのため、 高抵抗の外層を設け、低抵抗の内層と組み合わせ、トー タルで中抵抗とすることとしていた。しかし、この仕 様で長寿命高速機への適用検討を行うと長時間使用時 に異常放電の発生といった問題が生じた。異常放電の 起こった原因については、外層に高抵抗の薄い膜を 持ってくると外層に高い電圧がかかり、外層の持つコ ンデンサ成分に電荷がたまりそれが一気に流れること で起こったと考えている。

これらの問題を解消するために、外層抵抗を下げ、 内層抵抗を上げる、すなわち外層と内層を同等の抵抗 値にする(内層の中抵抗化)必要がでてきた。

2.2 帯電ローラの内層中抵抗化の検討

これまで高速対応長寿命帯電ローラの開発は、成型 時にともなう架橋やパーコレーション理論により難し いと考えられてきた「内層の中抵抗導電領域での制 御」が必要となることがわかった。

現在、現像ローラの内層には、DBP 吸油量が低く (低粘度、成型性良)、比表面積が大きい(導電性が 高い)などの理由からカーボンブラックA(以下 CB-Aという)が使用されている。CB-Aは低粘度である ことから添加量を増やすことができ、架橋の影響(導 電通路形成の阻害)による抵抗ムラの発生が軽減でき る。

しかし、CB-Aを用いて成型したローラの抵抗値 は、内層抵抗の目標値に対して、一桁あまり抵抗値が 低い。また過去の検討よりパーコレーション特性(図 1)の問題があるため、添加量の変量により目標抵抗 値内で制御することは困難と判断した。



図1 CB-Aのパーコレーション特性

そこで、抵抗の高くなることが知られている酸性 カーボンブラックBを使用することとした。粒子径や 比表面積、DBP吸油量などの物性が CB-A と似た酸 性カーボンブラック B (以下 CB-B という)を用いて、 目標抵抗を得られるか検討を行った。カーボンブラッ クの添加量を変量し、抵抗の推移について見てみると 同等量で抵抗の上昇が確認できた(図2)。



しかし、CB-B において抵抗の値が平行となった点 が目標値よりも高い値となった。そこで、成型性を考 慮し、CB-B の添加量を決め、さらに、抵抗の低い CB -A を加えることで抵抗の目標値を満足させることに した。これにより、目標範囲を満たす配合が得られた ため実験数を増やし抵抗のバラツキを確認したとこ ろ、バラツキが大きく、この配合では目標範囲内で制 御することが困難であることがわかった。また、この 配合においてウレタンの硬化速度が著しく低下し、触 媒を用いても脱型時間を大幅に延長する必要が生じ た。

これらは、酸性カーボン(CB-B)を用いたためと 考えられる。ウレタン化反応において、有機酸が反応 を遅延させることがわかっており、酸性カーボンブ ラックが表面に持つ酸性官能基がウレタン化反応に影 響したと考えられる。反応速度はカーボンブラックの 導電通路形成に大きく関与し、導電性に影響を与え る。酸性官能基が反応を阻害することで、反応が遅く なるほか、反応速度にバラツキが生じるため、抵抗に もバラツキが生まれたと考えられる。

2.3 樹脂被覆カーボンの使用の検討

2.2の結果より、反応性を阻害しないカーボンブラッ クの検討を行うことにした。そこで、酸性カーボンブ ラックの特性を利用し、カーボンブラックの表面を樹 脂で被覆することを検討した。カーボンブラックを樹 脂で被覆することで反応に与える影響の軽減を期待し たものである。さらに、表面を樹脂で被覆することに よりカーボンブラック表面の細孔や凹凸を低減し、そ れに加え、粒子同士の接触を低減させることでカーボ ンブラックの高抵抗化が図れると考えた。カーボンブ ラックの導電機構として一般的に言われる導電通路、 トンネル効果の両面から抵抗を上げるとともに、抵抗 値のバラッキの低減も期待できる(イメージを図3に 示す)。この発想で得たカーボンブラックを CB-C と する。



CB-Cを用いて目標値への検討を行うと同等の添加 量で CB-B 同様、抵抗の目標値より高い値となった(図 4)。パーコレーション特性及び成型性を考慮して CB -A と混合し、目標の抵抗値になるように検討した。



CB-AとCB-Cを混合し、抵抗値が目標範囲内となった配合で、実験を繰り返しても、抵抗のバラツキを抑えられていることがわかった。

評価した結果、カーボンブラックが樹脂に被覆され ることによりカーボンブラックの持つ凝集力が低下し て分散性が向上し、反応性を改善できた。酸性カーボ ンブラックで問題となっていた反応性と抵抗のバラッ キを改善できたことで目標を満たす中抵抗ローラが開 発できた。



バラツキの変化

3. まとめ

本研究では、高速・長寿命化に耐え得る帯電ローラ の開発のひとつとして、内層の中抵抗導電化を目標と して取り組んだ。これにより、高速・長寿命化に耐え 得る製品の開発に至った。

本研究開発よりに得られたローラは、180時間を越 える連続運転に対しての抵抗の変化が小さいこと(図 6)や、従来のエピクロルヒドリンゴム系などに比べ て環境変化による抵抗の変化が極めて小さいこと(図 7)がわかる。



^{環境条件} 図 7 環境変化による抵抗変化の比較



魚住 京生 Hiroki UOZUMI 2009年 入社 MMP事業部



大西 淳 Jun OHNISHI 1997年 入社 MMP 事業部



吉田 裕彦 Yasuhiko YOSHIDA 1988年 入社 MMP 事業部

Size of Elementary Clusters in Silver Nanoparticle Formation

銀ナノ粒子形成過程における素クラスターサイズ

Masafumi TAKESUE*1	Takuya TOMURA*1	Mitsuru YAMADA*1
武居 正史	外村 卓也	山田 充
Katsuhiko HATA*1 畑 克彦	Shigeo KUWAMOTO*2 桑本 滋生	Tetsu YONEZAWA* ³ 米澤 徹

銀ナノ粒子形成過程における素クラスターサイズを明らかにするために、高輝度放射光を用いた小角 X線散乱測定を行った。既往の研究より3オーダー高精度な0.18ミリ秒の時間分解能で測定可能な専用 の反応器を設計し、クラスターサイズの変化をその場観察で追跡した。その結果、銀ナノ粒子はAg13ク ラスターに相当する0.7mmサイズのクラスターを介して形成されていることがわかった。

1. Introduction

Silver and gold metal nanoparticles can be sintered on polymer films [1-4] and even paper [5] due to melting point depression and size effects [1,2,4,6], and thus have attracted much attention in electro-conductive metallic inks for printed electronics [2,4,7,8]. Practical applications would require specific particle size distributions to enable fabrication of closely-packed layers of nanoparticles rather than monodispersed nanoparticles [1,4]. Therefore, a better understanding of the formation mechanism of noble metal nanoparticles is needed to prepare desired diameter and size distribution formulations. Classical growth models state that particles are formed by means of monomer addition after a discrete nucleation period [9], while recent studies show that silver and gold nanoparticles are formed via a complex pathway including a broad nucleation period with simultaneous particle growth period [10-14]. Generally, it can be considered that a cluster consisting of several atoms rather than a single atom acts as an elementary species that determine monomer addition and particle growth. Silver and gold metal clusters along with the full-shell clusters, in which a central atom is surrounded by shells of atoms to form an icosahedron, are thought to be thermodynamically stable [15], and the cluster sizes of the first- and second-full -shell clusters, Ag13 and Ag55 are estimated to be 0.7 and 1.2 nm [16,17], respectively. The existence of the Ag₁₃ cluster, however, has not been clarified in previous literature unlike Au₁₃ clusters [15,18], although its attractive magnetic properties have been widely discussed with the help of computational science [19].

Small angle X-ray scattering (SAXS) could be an effective technique to evaluate in situ size distribution of nanoparticles, because it has the potential to statistically process a very large number of particles [12,20-22]. Previous studies, however, have not clearly established the size of elementary silver clusters, because the determination of this size would require in situ observation at an extremely high time resolution (ca. a few ms). Detailed discussion of the formation mechanism with SAXS would also require a specialized apparatus rather than under batch-type conditions to completely fix the onset of the formation of all particles. In this work, we have used a custom-fabricated onedirection-of-flow reactor cell to obtain in situ SAXS curves at high time resolutions of 0.18 ms, which is three orders of magnitude higher than those used in previous studies (ca. 100 ms) [12,20]. By analyzing the time dependence of SAXS curves in situ for silver nitrate solutions that are reacted with reducing solutions containing trisodium citrate [23,24] as a weak dispersant, we discuss fine details of the sizes of the elementary clusters forming and the mechanism of silver nanoparticles formation in aqueous system.

2. Experimental

Conventional chemical reduction in an aqueous system was used for the examination of the formation of silver

^{*1} R&D センター

^{*2} ひょうご科学技術協会

^{*3} 北海道大学

nanoparticles. A one-direction-of-flow reactor cell, made of poly (methyl methacrylate) resin equipped with thin polyimide film windows and with two injection flow channels enabled mixing of two influent solutions and a single efficient flow channel. Silver ion solution was mixed with a reducing solution and fed at equal flow rates, 120 mL min-1, into a mixing point to allow mixing under turbulent flow conditions. The SAXS measurements were carried out at the BL08B2 beamline in SPring-8 synchrotron radiation facility in Japan. The reactor cell was set on a vertically movable stage to control the X-ray irradiation position axially from the mixing point. For the mixing point defined as the point of origin, 0 ms reaction time, a distance of 1 mm along the reactor cell corresponded to a reaction time of 0.393 ms based on the given flow rate. A maximum time resolution of 0.18 ms was possible for a vertical beam size of 0.23 mm. The two-dimensional scattering images detected on the Xray imaging plate were converted to one-dimensional scattering curves giving the scattering vector (q) dependence of scattering intensities by azimuthal integration and subtraction of each scattering curve of the solution including all chemicals except for the silver ions. The size distribution of the silver nanoparticles and clusters was determined by curve fitting with a gamma distribution function [25].

3. Results and discussion

The time dependence of the scattering intensities of the SAXS curves, that of the particle size distributions fitted with the intensities, and analysis of the time dependence of the nanoparticles and clusters are shown in Figure 1. The drop in the scattering intensities at q lower than around 0.025 Å⁻¹ in all curves (Figure 1a) was due to shielding of the beam stopper, so these areas can be excluded from discussion.

The scattering curves were almost flat and constant at reaction times of 0 and 0.39 ms. This means that the q ranges may not reach the Porod region because particles are too small or absent at the given reaction times. Curve fittings at short reaction times of 0 and 0.39 ms had high uncertainties and are not displayed. In the induction period, the reduction process from Ag⁺ ions to Ag⁰ atoms are most likely taking place, but the nucleation has not been initiated. Still, even at this high time resolution, it was not possible to describe the progress of the reduction process completely with the SAXS measurements.

The scattering curves appeared distinct rising in the slopeover 0.59 ms. Curves at reaction times greater than 0.59 ms could be well fitted throughout the whole q range. It is probable that there is a trigger for the onset of nuclea-



Figure 1. Time dependence of silver clusters and nanoparticles formation. a) Small angle X-ray scattering (SAXS) curves measured in the custom-fabricated one-direction-of-flow reactor cell. b) Particle size distribution fitted with the SAXS curves. c) Time dependence of peak diameter (solid circles) and the particle diameters at volume fractions of 10% and 90% (error bars). Proposed periods of silver nanoparticle formation process are overlaid. Dashed lines show power approximation fits to help distinguish growth rate periods.

tion of silver clusters and nanoparticles between the 0.39 and 0.59 ms, and the onset becomes clear at 0.59 ms.

At 0.59 and 0.79 ms reaction times, when nucleation had started according to the increase in the particle sizes, the peak diameters were 0.58 and 0.71 nm, respectively, indicating that the nucleation of Ag₁₃ clusters corresponding to 0.7nm in diameter predominated at the 0.59 and 0.79 ms reaction times. On the other hand, the observed larger diameters in the size distributions at 0.59 and 0.79 ms, namely, over 10nm, are evidence that the growth of silver nanoparticles had started along with the nucleation. This nucleationdominant formation period, in which Ag13 clusters were nucleated and consumed in the simultaneous formation and growth of silver nanoparticles, was almost certainly not continuing at 0.98 ms, as shown by volume fractions that were approximate 0.7 nm in size and considerably decreasing with reaction time. Although the limited experiments performed in this study prevent quantitative discussion on whether all silver atoms went through Ag13 clusters, the particle size distributions show that Ag13 clusters are the dominant species during the nucleation-dominant formation period.

The distinct change in the particle size distributions appeared as abrupt increases of the peak diameters at and later than the reaction time of 0.98 ms. The peak diameters of the silver nanoparticles increased from 0.71 to 3.36 nm at reaction times between 0.79 and 0.98 ms, and the 10% volume fraction of particles was 1.82 nm at 0.98 ms, suggesting that Ag13 clusters were depleted at 0.98 ms. The nucleation of Ag13 clusters seemed to be complete terminated at 0.98 ms, and the growth of silver nanoparticles predominated after 0.98 ms. The main process in this growth period is most likely coalescence among smaller silver nanoparticles, which were formed mainly by agglomeration of Ag13 clusters during the previous nucleation-dominant formation period. Alternatively, there is the possibility that silver nanoparticles grew continuously by the addition of silver atoms reduced in the early period on Ag13 clusters. In that case, silver nanoparticle formation would grow via Ag₅₅ clusters, which are the next full-shell clusters and 1.2 nm in diameter. However, the fraction of particles having diameters of around 1.2 nm was not dominant during a period between 0.79 and 0.98 ms. Although it is not possible to completely ignore the possible presence and contribution of Ag₅₅ clusters in the particle formation process since a small volume fraction of particles around 1.2 nm in diameter does exist, the silver atoms reduced can be assumed to preferentially take part in the immediate nucleation of Ag13 clusters rather than remaining as is for an extended period awaiting consumption in the formation of Ag55 clusters. Therefore, it can be hypothesized that silver nanoparticles grow mainly via Ag₁₃ clusters rather than clusters in other sizes. Namely, Ag₁₃ clusters play an important role as an elementary cluster in the formation of the silver nanoparticles.

The peak diameters gradually increased from 3.36 nm at 0.98 ms to 6.95 nm at 3.93 ms, where larger particles were over 20 nm in diameter, and at the reaction time of 5.89 ms, the peak diameters showed only a slight increase (Figure 1 c). This means that the growth process was substantially complete at 3.93 ms. At 3.93 and 5.89 ms, 90% of the volume fraction was over 3 nm. Particle growth is terminated by the consumption of silver nanoparticles smaller than around 3 nm in diameter, which have relatively high surface activity. The particle size distribution narrowed slightly at 5.89 ms, compared with that at 3.93 ms, which may be attributed to a relaxation or rearrangement of transient aggregated larger particles during this relaxation period after 3.93 ms, and not to a recrystallization of smaller particles by "size distribution focusing" [11] or Ostwald ripening [13,14], because the process occurred during a short duration of around 2 ms. Further elucidation of the relaxation

process requires additional experiments and a greater number of data.

The formation of silver nanoparticles, which were formed in an aqueous system, proceeded during a very short reaction time of around 6 ms and seemed to consist of four distinct periods as proposed in Figure 1c and shown schematically as a formation mechanism in Figure 2. After a short induction period, in which silver ions are reduced, Ag₁₃ clusters are actively formed, and subsequently small silver nanoparticles are formed mainly by agglomeration among Ag13 clusters (nucleation-dominant formation period). The formation of silver nanoparticles seemed to have no discrete nucleation period according to the time-scales and methods used in this work. The Ag13 clusters were practically consumed during the nucleation-dominant formation period. Particle growth occurs by coalescence and aggregation among the small silver nanoparticles resulting in larger silver nanoparticles (growth period). Finally, the growth stage is complete with the consumption of all small silver nanoparticles, and as a final process, the transient aggregated particles relax to increase the particle size slightly. In this stage, the particle size distribution narrows (relaxation period).



Figure 2. Proposed formation mechanism of silver nanoparticles via Ag₁₃ clusters. Silver nanoparticles are formed through: I) Induction period, in which Ag⁺ ions were reduced to Ag⁰ atoms; II) Nucleation-dominant formation period, in which Ag₁₃ clusters are nucleated and simultaneously consumed for Ag nanoparticle formation; III) Growth period, in which larger Ag nanoparticles are formed by coalescence and aggregation among smaller Ag nanoparticles; IV) Relaxation period, in which particle size distribution slightly narrows by relaxation or rearrangement of transient aggregated particles.

4. Conclusion

The formation of silver nanoparticles has no discrete nucleation period according to the time-scale and methods used in this work. The SAXS results here show that silver nanoparticles are formed via four distinct periods within 6 ms, and that the diameter of the silver nanoparticles increases mainly via an approximately 0.7 nm cluster corresponding to the size of a Ag₁₃ cluster. Ag₁₃ clusters play an important role as an elementary cluster in the formation of silver nanoparticles.

Acknowledgement

This study has been carried out through CREATE organized by Hyogo Prefecture funded by JST for development of common ground of nanoparticle composite. We thank Prof. Emeritus Katsuhiko Nakamae (Kobe Univ.) for pushing this study forward, Masanori Kiyoi (Bando Chemical) for designing the feeding apparatus, and Prof. Richard L. Smith Jr. (Tohoku Univ.) for many valuable discussions. TY thanks the partial financial support from Grant-in-Aid for Scientific Research (B) (21310072) from JSPS and Grant-in -Aid for Scientific Research in Priority Area (Strong Photon -Molecule Coupling Fields for Chemical Reactions (470,21020010) from MEXT, Japan.

References

- Moon, K.-S.; Dong, H.; Maric, R.; Pothukuchi, S.; Hunt, A.; Li, Y.; Wong, C. P. J. Electronic Mater. 2005, 34, 168-175.
- [2] Sivaramakrishnan, S.; Chia, P.-J.; Yeo, Y.-C.; Chua, L.-L.; Ho, P. K.-H. *Nature Mater*. 2007, *6*, 149-155.
- [3] Klajn, R.; Bishop, K. J. M.; Fialkowski, M.; Paszewski, M.; Campbell, C. J.; Gray, T. P.; Grzybowski, B. A. *Science* 2007, *316*, 261-264.
- [4] Perelaer, J.; Hendriks, C. E.; de Laat, A. W. M.; Schubert, U. S. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 165303.
- [5] Magdassi, S.; Grouchko, M.; Berezin, O.; Kamyshny, A. ACS Nano 2010, 4, 1943-1948.
- [6] Tao, A.; Sinsermsuksakul, P.; Yang, P. Nature Nanotech. 2007, 2, 435-440.

- [7] Shimoda, T.; Matsuki, Y.; Furusawa, M.; Aoki, T.; Yudasaka, I.; Tanaka, H.; Iwasawa, H.; Wang, D.; Miyasaka, M.; Takeuchi, Y. *Nature* 2006, 440, 783-786.
- [8] Rogers, J. A.; Someya, T.; Huang, Y. Science 2010, 327, 1603-1607.
- [9] LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. J. Am. Chem. Soc.1950, 72, 4847-4854.
- [10] Biswas, K.; Varghese, N.; Rao, C. N. R. Small 2008, 4, 649-655.
- [11] Zheng, H.; Smith, R. K.; Jun, Y.-W.; Kisielowski, C.; Dahmen, U.; Alivisatos, A. P. *Science* **2009**, *324*, 1309-1312.
- [12] Polte, J.; Erler, R.; Thünemann, A. F.; Sokolov, S.; Ahner, T. T.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R. ACS Nano 2010, 4, 1076-1082.
- [13] Richards, V. N.; Rath, N. P.; Buhro, W. E. Chem. Mater. 2010, 22, 3556-3567.
- [14] Meli, L.; Green, P. F. ACS Nano 2008, 2, 1305-1312.
- [15] Schmid, G. Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 1909-1930.
- [16] Amano, C.; Niina, H.; Mikami, Y. *Theochem.* 2009, 904, 64-68.
- [17] Harb, M.; Rabilloud, F.; Simon, D. Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 4246-4254.
- [18] Shichibu, Y.; Konishi, K. Small 2010, 6, 1216-1220.
- [19] Piotrowski, M. J.; Piquini, P. Phys. Rev. B 2010, 81, 155446.
- [20] Abécassis, B.; Testard, F.; Spalla, O. Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 115504.
- [21] Lee, G.-W.; Jin, K. S.; Kim, J.; Bae, J.-S.; Yeum, J. H.; Ree, M.; Oh, W. Appl. Phys. A 2008, 91, 657-661.
- [22] Plech, A.; Kotaidis, V.; Siems, A.; Sztucki, M. Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 3888-3894.
- [23] Chen, H. M.; Hsin, C. F.; Liu, R.-S.; Lee, J.-F.; Jang, L.-Y. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 5909-5914.
- [24] Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. G. Phys. Rev. Lett. 2009, 102, 155505.
- [25] Yao, H.; Miki, K.; Nishida, N.; Sasaki, A.; Kimura, K. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 15536-15543.

〔付 記〕

Adapted with permission from *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 14164-14167. Copyright 2011 American Chemical Society.



武居 正史 Masafumi TAKESUE 1990年入社 R&D センター



外村 卓也 Takuya TOMURA 1999年入社 R&Dセンター



山田 充 Mitsuru YAMADA 2005年入社 R&D センター



畑 克彦 Katsuhiko HATA 1985年入社 R&D センター

特許·実用新案登録一覧

 $(2010.10. \sim 2011.9.)$

(日本特許)

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2000-286417[2000/09/21] 開 2002- 96932[2002/04/02] 登 4608067 [2010/10/15]	藤中 正俊 犬飼 雅弘	〈名称〉ベルト搬送装置 〈要約〉工事現場等で土砂等のワークを搬送するベルト搬送装置に適用される 衝撃緩和装置を提供する。現場の状況にかかわらずに搬送用ベルトの 寿命を延ばす。 ワークと搬送ベルトとの間に緩衝部材を設けた。緩衝部材をホッパー に設けた。緩衝部材は、アングル部材により構成した。
願 2000-341506[2000/11/09] 開 2002-145428[2002/05/22] 登 4602531 [2010/10/08]	東 篤	〈名称〉コンベヤベルト及びこのコンベヤベルトの接合方法 〈要約〉接合部の耐疲労性が高く、長期間の使用が可能なコンベヤベルト及び このコンベヤベルトの接合方法の提供を目的とするものである。 平ベルト状のゴム層と、そのゴム層内に長手方向に向け多状に配設される線状心材とを備えるベルト材を無端状に接合してなるコンベヤベ ルトであって、接合部のゴム層中に短繊維を分散含有することを特徴 とするものである。また、心材露出工程、心材組合せ工程、接着ゴム 層形成工程、カバーゴム層形成工程及び加硫工程を有するコンベヤベ ルトの接合方法であって、上記接着ゴム層形成工程及びカバーゴム層 形成工程で用いる接着ゴム層用未加硫樹脂組成物及び/又はカバーゴ ム層用未加硫樹脂組成物に短繊維を分散含有することを特徴とするも のである。
願 2001-044240[2001/02/20] 開 2002-239372[2002/08/27] 登 4683399 [2011/02/18]	武居 正史 外村 卓也	〈名称〉金属コロイド液 〈男約〉pHの変化や、電解質の存在や、雰囲気温度の変化によっても安定した分散性を示し、特に温度の変化率が大きい場合や温度サイクルを持つ場合でも高い分散安定性を示し、かつ、有機物ができるだけ少なく、導電性等の金属微細粒子の特性を生かせる金属コロイド液を提供する。 タンニン酸、及び、イオン化列が水素より貴な金属を含有する金属コロイド液であって、前記タンニン酸の含有量が金属イオン1価/gに対して、0.01~6gである金属コロイド液。
願 2001-044242[2001/02/20] 開 2002-245854[2002/08/30] 登 4627376 [2010/11/19]	武居 正史 外村 卓也 米澤 徹 君塚 信夫	〈名称〉金属コロイド液及びその製造方法 〈要約〉簡単な製造方法で高い分散性が得られて、しかも、高導電性を発揮する金属コロイド液及びその製造方法を提供する。 アミノ基とカルボキシル基とをそれぞれ少なくとも1個有する化合物を含有する金属コロイド液。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2004-129501[2004/04/26] 開 2005-310703[2005/11/04] 登 4641384 [2010/12/10]	田浦 歳和	〈名称〉導電性インクおよびそれを用いた導電性被膜 〈要約〉基材上にコーティング剤として供給されて描画する方法により導電性 被膜が形成される導電性インクであって、スクリーン印刷をはじめと する高粘度インクを必要とする印刷方法を用いた場合にも描画特性に 優れた導電性インクおよびそれを用いた導電性被膜を実現する。 本発明の導電性インクは、水系媒体に、分散剤、金属微粒子および水 溶性樹脂(増粘剤)を含有させてなる導電性インクにおいて、前記水 溶性樹脂の含有量が、金属微粒子に対し5重量%以下でかつ水系媒体 に対し0.1重量%以上であり、20℃~25℃、せん断速度1~25/秒にお ける粘度が1Pa・秒以上である。
願 2004-143197[2004/05/13] 開 2005-324897[2005/11/24] 登 4704698 [2011/03/18]	豊田 秀久 岩田 幸浩 関根 龍一	〈名称〉軽量搬送ベルト用ガイド部材 〈要約〉従来のガイド部材付き軽量搬送ベルトは、ガイド部材を常温接着する と高温高湿の雰囲気では使用できず、熱溶着による場合はエアー溜や バリ発生によりガイド部材が剥離し易く、ベルトの破片や摩耗粉が搬 送物に混入するなどの問題があった。本発明は軽量搬送ベルト用ガイ ド部材であって、高温高湿の雰囲気中で使用してもベルト蛇行がな く、破片や摩耗粉が発生しないガイド部材を提供する。 本発明のガイド部材は、常温で弾性体である熱可塑性樹脂を断面形状 が台形である紐状体に成形したものであって、この紐状体の底面部に 長さ方向、又は幅方向に長い下側溝を形成して、下側溝を溶着代とし てベルト本体に溶着する。
願 2004-302132[2004/10/15] 開 2006-112569[2006/04/27] 登 4648675 [2010/12/17]	川原 英昭 中嶋栄二郎 高橋 弘好	〈名称〉Vリブドベルトのベルト進入角度推定方法、その方法を用いたベルト 進入角度推定プログラム、及びプーリのレイアウト設計方法 〈要約〉背面平プーリからVリブドプーリへのVリブドベルトの進入角度を 推定する方法において、前記ベルト進入角度をプーリのレイアウト設 計段階で容易に推定できるようにする。 Vリブドベルトは、背面平プーリに対して略零度の進入角度(回転軸 を含む平面に略垂直)で進入して、該背面平プーリの外周に沿って軸 方向にずれることなく巻き付き、該背面平プーリの巻き付き終止点か ら駆動プーリの巻き付き開始点まで略直線状に延びる軌道を描く。こ のようなVリブドベルトの軌道に基づき、例えば3次元 CAD 等によっ て、前記背面平プーリから駆動プーリへのVリブドベルトの進入角度 αを求める。
願 2004-374433 [2004/12/24] 開 2006-182652 [2006/07/13] 登 4744138 [2011/05/20]	内藤 寛樹 阿部 房男 七宝 邦夫	〈名称〉経皮吸収型製剤用基材シート及び経皮吸収型製剤 〈要約〉ポリエチレンテレフタレートフィルム等のフィルムとアクリル系等の 粘着剤及び脂肪酸等を含有してなる粘着剤層との優れた密着性を有 し、経皮吸収型製剤に適用した場合に薬物の経皮吸収速度及び放出の 持続性を好適に制御することができる経皮吸収型製剤用基材シート、 及び、これを用いてなる経皮吸収型製剤を提供する。 フィルムの片面に、ポリエステル系ポリウレタン樹脂を含んでなるプ ライマー層を有する経皮吸収型製剤用基材シート。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2005-005717[2005/01/12] 開 2006-193594[2006/07/27] 登 4719473 [2011/04/08]	後藤 公也 田浦 歳和	〈名称〉導電インクおよびその利用 〈要約〉低温焼結性を損なうことなく高密着および高粘度を有する導電性インクを実現すること。 金属コロイド液を用いた低粘度導電インクに水性イソシアネート化合物を添加することによって、高密着および高粘度を有する導電性インクを提供する。
願 2005-005715[2005/01/12] 開 2006-196278[2006/07/27] 登 4759271 [2011/06/10]	田浦 歳和 後藤 公也	〈名称〉複合粒子分散体および複合粒子分散体の製造方法 〈要約〉金属粒子の接触および焼結を阻害せず導電性を発現させることと、複合粒子と基材を密着させることとを両立できる複合粒子分散体および 複合粒子分散体の製造方法を実現する。 本発明の複合粒子分散体は、分子内に炭化水素不飽和環状構造とカル ボニル基および水酸基を有する炭化水素化合物を化合物 A と称すると き、上記複合粒子が、上記金属粒子に対応する金属イオンを上記化合物 A にて還元して得られる上記金属粒子が、上記化合物 A を成分と して有する表面保護層で覆われた構造を有している。化合物 A として は没食子酸が好ましい。また、化合物 A には属さず、かつ、上記金属 イオンを還元する能力、あるいは還元後の上記金属に配位または吸着 する能力を有する物質を含有していないことが好ましい。
願 2005-061386[2005/03/04] 開 2006-242345[2006/09/14] 登 4683620 [2011/02/18]	梅田 栄 宮田 博文	〈名称〉ベルト伝動装置 〈要約〉ベルト伝動装置において平ベルトの蛇行や片寄りを防止するととも に、減速用のギヤや潤滑オイルを不要とし、重量、コスト及び駆動ロ スのさらなる低減を図る。 従動側プーリに小径摩擦面及び大径摩擦面を設ける。テンションプー リとして、プーリ本体上で平ベルトの片寄りが生じたときに軸荷重位 置のずれを利用してプーリ本体を変位させ、これにより平ベルトの走 行位置を中心寄りに修正する自動調心プーリを用いる。移動機構に よって、プーリ本体をピンとともにプーリ軸方向に往復動させ、これ により発生する戻し力によって平ベルトを幅方向(プーリ軸方向)に 移動させて、上記小径摩擦面及び大径摩擦面のいずれかに巻き掛け る。
願 2005-112488[2005/04/08] 開 2006-292051[2006/10/26] 登 4685495 [2011/02/18]	宮田 博文	〈名称〉伝動ベルト用プーリ及びベルト伝動装置 〈要約〉伝動ベルトの蛇行を防止する。 円筒状のプーリ本体を筒状の軸部材にて回転自在に支持するとともに、該軸部材に支持ロッドを挿入して、それらをピンにより揺動自在に連結する。このピンを、軸荷重の方向に対してプーリ本体の回転方向前側に傾倒した状態にする。これにより、伝動ベルトの片寄りを生じたときに、プーリ本体を軸荷重の方向において高低差を生ずるように傾斜し且つ伝動ベルトに対して斜交いになるように回動変位させて、伝動ベルトを元に戻す力を発生させる。上記ピンの軸心(枢軸)をプーリ本体の回転中心軸から軸荷重の向きにオフセットさせることで、伝動ベルトの片寄りを生じたときに軸荷重の位置のずれにより発生する枢軸周りの回転モーメントを効果的に増大させる。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2005-122826[2005/04/20] 開 2006-300216[2006/11/02] 登 4789500 [2011/07/29]	山本 徹之 宮田 博文 吉村 真志	〈名称〉ベルト車及びそれを用いたベルト駆動装置 〈要約〉ベルトとプーリやローラとの間の伝動能力の注水による低下を抑制し、もってベルト駆動装置のより一層の活用を図る。 平ベルトからなる伝動ベルトの巻き付けられるプーリ本体外周の摩擦面に波状面を形成して、この波状面に押し当てられた伝動ベルトが弾性変形することにより、該伝動ベルト及びプーリ本体の波状面間において摩擦伝動を主体としながら、擬似的な噛み合い伝動も行われるようにする。波状面は、凹凸の振れ幅αがその周期ωの約1/10~1/20以下となる緩やかなものとする。波状面は、その凹凸の全てを曲面により形成し、且つ、その曲率が周方向に連続的に変化する滑らかなものとする。
願 2005-120551[2005/04/19] 開 2006-300154[2006/11/02] 登 4607646 [2010/10/15]	吉村 真志 宮田 博文	<名称>ベルト伝動装置 〈要約〉リミットトルクの精度と反復性・復帰性とを高めたトルクリミッタ を、低コストで実現する。 自動調心プーリは、プーリ本体がプーリ軸周りに回転自在にかつ、枢 軸周りに播動自在に支持されて構成される。平ベルトは、所定のスラ スト力の作用によりプーリ幅方向の一方向に付勢されており、通常時 においては、自動調心プーリからの調心力とスラスト力とがつり合っ た状態で平ベルトが走行する一方、従動プーリの負荷が所定以上に なった時には、駆動プーリがスリップして平ベルトの走行が停止する ことにより自動調心プーリからの調心力がなくなって、スラスト力に より平ベルトが駆動プーリのプーリ面から脱落する。
願 2005-120364[2005/04/18] 開 2006-300149[2006/11/02] 登 4820107 [2011/09/09]	尻池 寛之	〈名称〉伝動ベルト 〈要約〉走行寿命が長く騒音の小さい伝動ベルトを提供する。接着ゴム層と圧縮ゴムとが加硫接着され、接着ゴム層内に接着処理を施した心線が埋設接着されており、接着ゴム層と圧縮ゴム層のうち少なくとも圧縮ゴム層がエチレン-α-オレフィン-ジエンゴム混合物の配合物の加硫物からなる伝動ベルトにおいて、第1と第2のエチレン-α-オレフィン-ジエンゴムとがゴム混合物のうちの少なくとも80重量%を占め、第1と第2のエチレン-α-オレフィン-ジエンゴムは、相互にエチレン含量おいて18~40重量%の範囲で異なると共に、第1のエチレン-α-オレフィン-ジエンゴムのエチレン含量が40~59重量%の範囲にあり、第2エチレン含量が67~75重量%の範囲にある。
願 2005-118630[2005/04/15] 開 2006-300104[2006/11/02] 登 4683470 [2011/02/18]	大野 公睦	〈名称〉摩擦伝動ベルト及びその製造方法 〈要約〉摩擦伝動ベルトのくり返し屈曲やエンジン周りの加熱条件での走行に対する動的接着性、耐熱接着性等の接着特性に優れるとともに、耐熱性、耐摩耗性、異音防止性等の所望の性能にも優れた摩擦伝動ベルトを提供する。 ベルト長手方向に沿って心線が埋設された接着ゴム層と、圧縮ゴム層とを積層してなる摩擦伝動ベルトであって、接着ゴム層及び圧縮ゴム層は、共にエチレン-α-オレフィン-ジエンゴム配合物を用いて形成されるものであり、心線は、カルボキシル化ビニルビリジンラテックスを含むレゾルシン-ホルマリン-ラテックス接着剤組成物を用いて接着処理を施したものである摩擦伝動ベルト。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2005-137180[2005/05/10] 開 2006-316812[2006/11/24] 登 4668677 [2011/01/21]	尻池 寛之	〈名称〉伝動ベルト 〈要約〉寿命低下を抑制しつつ、向上させた騒音抑制効果を長期にわたり維持 させ得る伝動ベルトの提供を課題としている。 カーボンブラックが配合されているゴム組成物により圧縮ゴム層が形 成された伝動ベルトであって、ゴム組成物のベースゴムにはエチレン ーαーオレフィン共重合ゴムが用いられ、該ベースゴム100重量部に 対してカーボンブラックが50重量部以上含まれており、且つ該カーボ ンブラックにはヨウ素吸着量40mg/g以下の大粒子カーボンブラック がゴム100重量部に対して30重量部以上含まれていることを特徴とす る伝動ベルトを提供する。
願 2005-142871[2005/05/16] 開 2006-316975[2006/11/24] 登 4693154 [2011/03/04]	高橋 長	〈名称〉伝動用平ベルト 〈要約〉ベルトとプーリとの摩擦伝動によって発生する摩耗により、ベルト内 周側が破損することを防止し、ひいては、ベルト全体の寿命を向上さ せるようにした伝動用平ベルトを提供する。 本発明は、第一のカバーゴム層と、該第一のカバーゴム層の反対面に 形成された第二のカバーゴム層とを備えてなり、駆動プーリ及び従動 プーリの間に掛け回されて使用される伝動用平ベルトであって、前記 第一のカバーゴム層を前記第二のカバーゴム層よりも層の厚みを厚く するようにした。
願 2005-148107[2005/05/20] 開 2006- 10068 [2006/01/12] 登 4667956 [2011/01/21]	尻池 寛之	〈名称〉伝動ベルトとその製造方法 〈要約〉圧縮ゴム層への短繊維の配合なしに、又は圧縮ゴム層に短繊維を配合する場合は、その配合量を著しく低減すると共に、得られる伝動ベルトにおいて、短繊維をベルト長手方向に配向させることによって、走行時の発音性が少なく、しかも、高温環境下での耐屈曲疲労性にすぐれ、従って、屈曲寿命の長い伝動ベルトと、そのような伝動ベルトの製造方法を提供する。 E縮ゴム層と接着ゴム層とが共にエチレンーα-オレフィンージエンゴム配合物の加硫物からなり、上記接着ゴム層内に心線が埋設、接着されている伝動ベルトにおいて、ベルト長手方向の圧縮ゴム層の引張弾性率をaとし、ベルト幅方向の圧縮ゴム層の引張弾性率をbとするとき、0.9≤a/b≤1.2であることを特徴とする伝動ベルトが提供される。
願 2005-156212[2005/05/27] 開 2006- 10072 [2006/01/12] 登 4648762 [2010/12/17]	宮田 博文	〈名称〉伝動ベルト用プーリ及びベルト伝動装置、並びにエンジンの補機駆動 システム 〈要約〉伝動ベルトの蛇行を防止すると共に、ベルトの走行位置を切り換え可 能にする。 プーリ本体をプーリ軸周りに回転自在にかつ、プーリ本体の回転方向 前側に傾倒角αで傾倒した枢軸周りに揺動自在に支持する。伝動ベル トの片寄りを生じたときに、プーリ本体を少なくとも軸荷重の方向に おいて高低差を生ずるように傾斜させ、伝動ベルトを元に戻す力を発 生させる。移動機構によって、プーリ本体を枢軸と共にプーリ軸方向 に往復動させ、それによって発生した伝動ベルトを元に戻す力によっ て、伝動ベルトの走行位置を移動させる。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2005-160842[2005/06/01] 開 2006-336260[2006/12/14] 登 4755853 [2011/06/03]	古田 智基 加奈森 聡	〈名称〉制振金物および木造住宅の接合部の構造 〈要約〉高減衰ゴムなどの減衰材を利用して、制振効果が得られる制振金物および木造住宅の接合部の構造を提供する。 第1の高剛性部材は、その一面が接触するように柱に固定される。第 1の高剛性部材の他面に、第1の接着剤層を介して、ほぼ同じ大きさの長方形シート状の減衰材の一面が接着により固定されている。減衰材の他面に、第2の接着剤層を介して、第2の高剛性部材の一面が接触するように固定されている。この第2の高剛性部材の一面が接触するように固定されている。この第2の高剛性部材は、第1の高剛性部材とほぼ同じ板厚で減衰材が接着される薄板部と、この薄板部、減衰材及び第1の高剛性部材の厚さの和に等しい厚さの厚板部とを有する。第1の高剛性部材を柱に釘を適用して固定する一方、第2の高剛性部材に釘を適用して、第2の高剛性部材を土台に固定する。
願 2005-149934[2005/05/23] 開 2006-325675[2006/12/07] 登 4749765 [2011/05/27]	中嶋 勇太 内藤 寛樹 佐藤 裕喜	〈名称〉創傷保護フィルム及び医療用貼付材 〈要約〉高い透湿性を有し、水やアルコールに対する膨潤が少なく、皮膚に対 する優れた追従性を有するような柔軟性、優れた耐久性を有し、医療 用及び衛生材料に好適に適用することができる創傷保護フィルム及び それを用いた医療用貼付材を提供する。 ポリオール成分としてエチレンオキシドユニット有するランダム共重 合体を用いて得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂(a)と、ポリオー ル成分としてポリエステルポリオールを用いて得られる熱可塑性ポリ ウレタン樹脂(b)とを、50/50~90/10の配合比(質量基準)で含有 する熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物を製膜することにより得られる 創傷保護フィルム。
願 2005-173780[2005/06/14] 開 2006-349002[2006/12/28] 登 4834331 [2011/09/30]	中嶋栄二郎	〈名称〉摩擦伝動ベルト及びそれを用いたベルト伝動装置 〈要約〉例えば、DLプーリがロックした場合に、そのリミッタを確実に切る ことができる摩擦伝動ベルトを提供する 摩擦伝動ベルトは、ベルト本体の少なくともプーリ接触部分が、ベル ト幅方向に配向した多数の短繊維が混入されたエチレン-α-オレ フィンエラストマーのゴム組成物で形成されていると共に、プーリ接 触部分の表面に露出した短繊維がプーリ接触部分の表面から突出して いる。プーリ接触部分が所定条件で回転不能に固定されたプーリ上を スリップすると、プーリ接触部分の表面から突出した短繊維の数が減 ずることにより、プーリ接触部分の表面の見掛けの動摩擦係数が0.9 ±0.4から2.0±0.5に高まる。
願 2005-210330[2005/07/20] 開 2007- 23221[2007/02/01] 登 4741895 [2011/05/13]	田辺 美晴 吉田 圭介 今田三樹子 武居 正史	〈名称〉被覆発光体およびその利用 〈要約〉水分劣化が生じず、輝度が高く発光寿命が長い被覆発光体を提供する こと。 以下の被覆方法により、被覆材料によって発光体を被覆する。(I)発 光体を被覆材料によって被覆する工程;(II)被覆した発光体を溶媒 中に分散させた分散液を得る工程;(III)該分散液を固相と液相に分離 する工程;を包含し、該液相の電気伝導度が100µS/cm以下になるま で工程(II)及び(III)を繰り返す。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2005-209684[2005/07/20] 開 2007- 25434[2007/02/01] 登 4687299 [2011/02/25]	清友 達志	〈名称〉滑り軸受 〈要約〉ボリフェニレンサルファイド樹脂を主成分とする耐熱性、導電性を有 する耐摩耗性が良好な滑り軸受を提供する。 ポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部、鱗片状天然黒鉛5~15 重量部、四フッ化エチレン樹脂30~40重量部、カーボンブラック1~ 10重量部、アラミド繊維5~15重量部を必須成分として成形されたことを特徴とする滑り軸受。
願 2005-253445[2005/09/01] 開 2007- 63465[2007/03/15] 登 4698342 [2011/03/11]	和田 法明 厚見 忠由	〈名称〉ゴム組成物ならびにゴム組成物が用いられた搬送ベルト 〈要約〉ロール加工性や成形粘着性が損なわれることを抑制しつつ熱・機械特 性を向上させ得るゴム組成物の提供を課題としている。 エチレンとプロピレンとの合計に占めるエチレンの割合が65重量%以 上であり且つエチレンノルボルネンが0.1~1.0重量%含有されている エチレン・プロピレン・エチレンノルボルネン共重合体ゴムが、全ポ リマー成分の50重量%以上に用いられてなり、ヨウ素吸着量50~70g/ kg 且つDBP吸油量135~160cm ³ /100gのカーボンブラックが全ポリ マー成分100重量部に対して30~70重量部含有されてなることを特徴 とするゴム組成物を提供する。
願 2005-357859[2005/12/12] 開 2007-163676[2007/06/28] 登 4820161 [2011/09/09]	谷 新太	〈名称〉電子写真装置用ブレードの製法および電子写真装置用ブレード 〈要約〉電子写真装置に用いる部分的に異なる種類の多層化した合成樹脂製ブレード素材及びブレードを生産する方法、品質の安定した多層ブレード素材及びブレードを提供する。 電子写真装置用多層ブレードの製造法において、割り金型の一方の金型に、部分層を形成する液状合成樹脂をビード状に注型した後、金型を組み、ベース層を形成する液状合成樹脂を注型して、加熱硬化してブレード素材を形成するブレードの製造方法。
願 2006-250763 [2006/09/15] 開 2008- 69910 [2008/03/27] 登 4634986 [2010/11/26]	高橋 長	〈名称〉伝動用平ベルト 〈要約〉長期使用させ得る伝動用平ベルトを提供することにある。 複数のプーリに掛け渡されて摩擦伝動に用いられるべく無端ベルト形状に形成され、内面側と背面側の少なくとも一方がカバーゴム層により形成され且つ表面が平坦に形成されており、該平坦な面が前記摩擦伝動に用いられる伝動用平ベルトであって、前記平坦な面には、ベルト周方向に沿って延在する切り込みが形成されており、しかも、前記切り込みが、前記平坦な面の表面から前記カバーゴム層に対して切り込まれた状態に形成されていることを特徴とする伝動用平ベルトを提供する。
願 2006-317515[2006/11/24] 開 2008-126639[2008/06/05] 登 4633710 [2010/11/26]	佐藤 裕喜 西山 文晶	〈名称〉印刷用フィルム及びオーバーラミネート用フィルム 〈要約〉印刷適性及び粘着物性に優れた印刷用フィルムを提供する。 ポリ塩化ビニル系フィルム(A1)及び粘着剤層(A2)を有する印 刷用フィルムであって、上記ポリ塩化ビニル系フィルム(A1)は、 平均重合度1000~1400のポリ塩化ビニル樹脂100質量部に対して数平 均分子量1000~3000のポリエステル系可塑剤を20~40質量部配合した 樹脂組成物1、又は、平均重合度700~1200のポリ塩化ビニル樹脂100 質量部に対して数平均分子量380~2000の可塑剤を15~35質量部配合 した樹脂組成物2を使用して得られるものであり、上記印刷用フィル ムは、溶剤系インクを用いて印刷が行われるもので、かつ、屋内の壁 装材用として使用される印刷用フィルム。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2007-018162[2007/01/29] 開 2008-185716[2008/08/14] 登 4818945 [2011/09/09]	迫康浩廣富賢岩崎成彰	〈名称〉電子写真装置用ブレード及びその製造方法 〈要約〉永久変形が少なく、機械的強度、耐摩耗性に優れ、使用環境対応性に 優れた2層に形成した電子写真装置用のブレードを提供する。 材質が異なるエッジ部とベース部を備えた電子写真装置用ブレードで あって、少なくともエッジ部がエステル系ポリウレタンからなり、エッ ジ部以外のベース部がエーテル系ポリウレタンからなることを特徴と する電子写真装置用ブレード。
願 2007-071832[2007/03/20] 開 2008-229999[2008/10/02] 登 4834585 [2011/09/30]	丸山 秀一	〈名称〉樹脂成形金型 〈要約〉簡単な構造で、インサート部材を精度よく位置決めする。 樹脂成形金型は、注入口を通じて成形空間内に樹脂材料を注入する際の注入圧力により、金型の係合凹部にインサート金具の係合凸部を係合させることで、インサート金具の位置決めを行うものである。注入口に対向し成形空間を挟んで、コイルスプリングによって注入口側に常時付勢されているスライドビンがスライド可能に設けられている。このスライドビンの先端には案内凹部が、インサート金具に案内凹部に係脱可能に係合する案内凸部が設けられている。案内凸部と案内凹部との関係でインサート金具をセンタリングしつつ持ち上げ、センタリングしつつ係合凸部と係合凹部とを係合させる。
願 2007-215115[2007/08/21] 開 2009- 45287[2009/03/05] 登 4805227 [2011/08/19]	武居 山田	〈名称〉消臭抗菌剤及び消臭抗菌剤の製造方法 〈要約〉色をほとんど呈さず、経時的な色の変化も充分に抑制され、消臭性や抗菌性にも優れた消臭抗菌剤を提供する。 ナノダイヤが凝集しているナノダイヤ凝集物を含む消臭抗菌剤であって、上記ナノダイヤ凝集物は、金属含有量が1質量%以下である消臭抗菌剤。
願 2010-159071[2010/07/13] 登 4806783 [2011/08/26]	春山 和男 阿由葉 稔 西山 広之	〈名称〉射出成形品自動取出ロボット用の成形品保持装置 〈要約〉四つ又は四の倍数の数の型が二行多列でマトリックス状に配置された 金型を用いて成形品を成形することを前提に、型同士の間隔を異にす る金型に交換されても、成形された成形品のそれぞれを保持すること のできる射出成形品自動取出ロボット用の成形品保持装置を提供す る。 成形品自動取出ロボットのロボットアームに連結されるユニットベー スと、ユニットベース上に二行二列で配置された四つの保持手段とを 有する装置ユニットを備え、装置ユニットは、各行の保持手段を列方 向に接離させる第一作動手段と、各列の保持手段を行方向に接離させ る第二作動手段とを備えている。
願 2010-528622[2010/03/05] 登 4707200 [2011/03/25]	鈴木 真二 下山 賢治 武居 正史	〈名称〉複合粒子及び複合粒子の製造方法 〈要約〉本発明は、分散媒中における十分な分散性を有する複合粒子の提供、 及びこの複合粒子をより確実に得ることのできる複合粒子の製造方法 の提供を目的として、蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子の表面の少なく とも一部に形成されており、金属酸化物を含む被覆層と、を含み、式 (1)の条件を満たす構成を有する複合粒子を提供する。 0.53≤(p/Po) (1) 式(1)中、pはJIS R 16281に規定の測定方法に基づく前記複合粒子 のかさ密度の測定値、Poは定容積膨張法による乾式密度測定方法に基 づく前記複合粒子の真密度の測定値、をそれぞれに示す。

願 2011-505269[2010/11/18] 尻池 寛之 〈名称〉摩擦伝動ベルト 登 4768893 [2011/06/24] 「尻池 寛之 〈名称〉摩擦伝動ベルトは、ベルト本体の内周側にプーリに接触して動力を行	特許番号	発明者	発明の名称・要約
達する圧縮コム層を備える。圧縮コム層は、フーリ接触表面に多数の 凹孔が形成された表面ゴム層と、表面ゴム層よりもベルト内部側に割 けられた25℃におけるベルト長さ方向の貯蔵縦弾性係数が表面ゴム層 よりも高く且つ30~50MPaである内部ゴム層とを有する。	願 2011-505269[2010/11/18] 登 4768893 [2011/06/24]	尻池 寛之	〈名称〉摩擦伝動ベルト 〈要約〉摩擦伝動ベルトは、ベルト本体の内周側にプーリに接触して動力を伝達する圧縮ゴム層を備える。圧縮ゴム層は、プーリ接触表面に多数の 凹孔が形成された表面ゴム層と、表面ゴム層よりもベルト内部側に設けられた25℃におけるベルト長さ方向の貯蔵縦弾性係数が表面ゴム層 よりも高く且つ30~50MPaである内部ゴム層とを有する。

新製品紹介 •

バンドーリブエース・フィットの紹介

(担当: 伝動事業部 伝動技術研究所 ベルト開発グループ)

従来のVリブドベルトに使用されている張力を受け持つ心線に低弾性率なポリアミド心線を使用し、固定された レイアウトへの装着が可能なベルトを開発いたしました。

1. 開発の背景・狙い

近年の自動車業界では、環境に優しい自動車ということからハイブリッド車や電気自動車が注目されてきました。 その流れの中、補機(エアコン、オルタネータ、ウォーターポンプなど)の電動化が進み、ベルトで伝動する補機 の数が減少しつつあります。また、エンジンの軽量化のために従来のオートテンショナを使用するのではなく、張 力付与機構がない固定された2軸レイアウトなどに使用出来るベルトのニーズが高まってきました。これらのニー ズに応えるべく、当社の製品でありますリブエースの品揃えとしてポリアミド心線を用いたVリブドベルト(図1) を開発いたしました。



*1<u>ポリアミド心線</u> ポリアミド心線は従来のVリブドベルトに多く使用されて いるポリエステル心線に対し、弾性率が約1/4と低いの が特長となります。

図1 開発品のベルト構造

2. 開発したベルトの特長

ポリアミド心線を用い、ベルトの弾性率を低くすることにより

- ① 固定されたレイアウトのプーリへの装着が可能になります。
- ② ベルト長さや軸間距離のバラツキを吸収することが可能になります。
- ③ 摩耗による張力低下をベルトが吸収するため、必要な張力を維持することができます。



弾性率が低いストレッチタイプのベルトにすることに より、固定されたレイアウトのプーリへの装着が可能 となります。

図2 ベルト取り付けイメージ

3. ベルト性能

3-1 S-S 特性

従来のVリブドベルト(RG1720R)と比較して、開発品(LS1780)は弾性率を約1/4とすることにより、軸 間距離のバラツキやベルト摩耗による影響を吸収します。



図3 ベルトの S-S 特性測定結果

3-2 張力維持性能

実車モニターにより、開発品の張力維持性能の評価を実施しました。 どの車種におきましても張力低下・耐久性ともに問題なく走行しています。



図4 開発品の実車モニター評価結果

4. ベルト組み付け治具

ストレッチタイプのベルトを固定されたレイアウトのプーリに組み付けする際に専用の組み付け治具が必要となります。

組み付け時に使用する組み付け治具については、当社の樹脂射出成形技術を用い、設計・製造しています。



図5 組み付け治具1



図6 組み付け治具2

新製品紹介

低収縮サンラインベルト(食品搬送用軽量コンベヤベルト)の紹介 Lowly constricted SUNLINE BELT (Light conveyer belts)

(担当:産業資材事業部 技術部 設計グループ)

1. この製品の必要性について

最近の食品用コンベヤ構造は、ストロークが短くなり調整代が少なくなっています。また、プーリ径も小径になっており、回転プーリを用いないナイフエッジ*1の導入も増えています。

その理由には装置のコンパクト化 (C/D)、および、搬送物の小型化(1口サイズ化)が挙げられます。

食品搬送ベルトは、搬送物である粉・油の潜り込みなどにより収縮現象が発生することがあります。ベルト収縮 は従来から問題となっていましたが、上記のようにコンベヤ装置が変化したことにより、ベルトの収縮をストロー クで吸収することが出来ず、収縮したベルトがプーリを折るなどの現象が増加してきました。

このため、小プーリ・ナイフエッジに対応し、ベルト収縮が発生しにくい食品用ベルトが求められていました。



^{#1}ナイフエッジ

ナイフエッジは小物搬送ラインの乗り継ぎ部などで用い られます。回転プーリに比べ、乗り継ぎ部を小さく出来 る特長があります。

ナイフエッジで使用するベルトには、縦方向柔軟性、屈 曲耐久性が必要です。

2. ベルト収縮

2-1 ベルト収縮とは

使用に伴い、ベルトが収縮する現象です。収縮は主に食品搬送で発生します。 ダンボールやカバン搬送などの物流用途で発生することはほとんどありません。

収縮が発生する原因には以下の3つがあります。

- ① 粉・油がベルトに潜り込むことによる収縮
- ② 熱水で洗浄することによる収縮
- ③ 常温水で洗浄することによる収縮

実際のケースでは、複数の原因が重複する場合があります。

①が原因である場合、最も大きな収縮現象を引き起こします。過去に経験したプーリが折れる収縮現象の全て の原因が、粉・油がベルトに潜り込むことによる収縮でした。



2-2 ベルト収縮のメカニズムについて

ベルト心体の縦糸と横糸の間に粉・油の潜り込みが発生し、潜り込みによりベルト心体の織りが収縮します。 その結果、ベルトが収縮する現象が発現します(図2)。

ナイフエッジ用途では上記の潜り込みが起こりやすく、短期間で収縮する場合があります。



図2 ベルト収縮現象

3. 低収縮ベルトの開発

粉・油潜り込み収縮が発生しにくいベルト構造としました。 収縮力の低減に重点を置き、プーリを折りにくいベルトの開発に留意しました。

3-1 開発した低収縮ベルトの性能

ナイフエッジ走行試験機を用いて、粉・油潜り込み収縮試験を実施しました。

サラダ油および小麦粉を使用し、走行時間は24時間、収縮力は時間中の最大値を測定しました(図3、図4)。 開発品=新製品は、収縮率および収縮力が最少の結果となり、また走行後のベルトに粉・油の潜り込みがほと んど見られませんでした(図5)。





図3 ベルト収縮率測定結果

図4 ベルト収縮力測定結果



図5 開発品の走行後顕微鏡写真

<低収縮サンラインベルトの仕様>

	名	新製品 SL-F1218
	構造図	
	カバー	ポリウレタン
ベルト構造	色調	É
	心体	ポリエステル
	プライ数	2
	带電防止	有
最小プーリ径 (mm)		ø 15
ナイフエッジR (mm)		3
ノンフレイ (耳ほつれ防止性能)		有
抗菌・防	カビ性能	有
連続使用可能	ఓ温度(℃)	$-10 \sim +80$
許容応力	(kg/cm)	4
ベルト総厚	I (mm)	1.2

<ご使用事例>

製パン工場:食パン、菓子パン(クロワッサンなど)の加工・搬送ライン 製菓工場:クッキー、ビスケット、米菓の加工・搬送ライン その他:練り物搬送ライン

<関連特許>

特許第3425105号-樹脂製コンベヤベルト

TOPICS (2011.3 ~ 2011.10)





現地では、2012年9月頃から設備の搬入を開始し、2013年年初 から生産を開始する予定です。素材加工も含めた一貫生産の工 場を新設することで、同国での伝動ベルトの生産・供給体制を 強化してまいります。



国内事業所

本社事業所

神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 〒650-0047 TEL(078)304-2923 FAX(078)304-2983

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

名古屋支店

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 TEL(052)582-3251 FAX(052)586-4681

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

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

加古川工場

兵庫県加古川市平岡町土山字コモ池の内648 〒675-0198 TEL(078)942-3232 FAX(078)942-3389

足利丁場

栃木県足利市荒金町188番6号 〒326-0832 TEL(0284)72-4121 FAX(0284)72-4426

国内関係会社

■販売・加工サービス関係会社

北海道バンドー株式会社	札幌市豊平区月寒中央通2丁目2番22号 〒062-0020
	TEL(011)851-2146 FAX(011)852-6992
バンドー福島販売株式会社	福島県いわき市平字愛谷町4丁目6番地13 〒970-8026
	TEL(0246)22-2696 FAX(0246)21-3767
東日本バンドー株式会社	東京都中央区築地2丁目3番4号(築地第一長岡ビル) 〒104-0045
	TEL(03)3544-8111 FAX(03)3544-8118
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
告洋産業株式会社	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
北陸バンドー株式会社	富山県富山市問屋町3丁目2番19号 〒930-0834
	TEL(076)451-2525 FAX(076)451-8148
西日本バンドー株式会社	大阪市淀川区西中島6丁目1番1号(新大阪プライムタワー) 〒532-0011
	TEL(06)4806-3058 FAX(06)4806-2205
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
九州バンドー株式会社	福岡市東区多の津1丁目4番2号 〒813-0034
	TEL(092)622-2875 FAX(092)622-2880

■製造関係会社

福井ベルト工業株式会社	備开県備开市下江守町23字田化1番地7 〒918-8037 TEL(0776)36-3100 FAX(0776)36-4038
バンドー精機株式会社	神戸市兵庫区明和通2丁目2番15号 〒652-0883 TEL(078)651-0512 FAX(078)682-2601
ビー・エル・オートテック株式会社	神戸市兵庫区明和道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
バンドー・ショルツ株式会社	兵庫県加古川市平岡町土山字コモ池の内648番地 〒675-0104 TEL(078)943-3933 FAX(078)943-4640

■その他サービス関係会社

バンドートレーディング株式会社	神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 〒650-0047	
	TEL(078)304-2251 FAX(078)304-2254	
バンドー興産株式会社	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)651-5353 FAX(078)651-5974	
西兵庫開発株式会社	兵庫県宍粟市千種町鷹巣24番地2 〒671-3212	
(千草カントリークラブ)	TEL(0790)76-3333 FAX(0790)76-3310	

海外関係会社

北米地域

Bando USA, Inc

ando 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, U.S.A. TEL 1-270-842-4110 FAX 1-270-842-6139

欧州地域

Bando Belt Manufacturing (Turkey), Inc. Ihsan Dede Cad. 1000 Sokak, Gebze Organize Sanayi Bolgesi, 41480 Gebze, Kocaeli, TURKEY TEL 90-0260-677-1121 FAX 90-0262-677-1129

Bando Europe GmbH Krefelder Strasse 671, 41066 Moenchengladbach, GERMANY TEL 49-2161-90104-0 FAX 49-2161-90104-50

Bando Iberica, S.A. Apartado Correos 136, Poligono Industrial Sant Ermengol II, Calle Francesc Layret 12-14, Naves 4-5,08630 Abrera, (Barcelona), SPAIN TEL 34-93-7778740 FAX 34-93-7778741

アジア地域

Bando Jungkong Ltd. 730-4, Songgok-Dong, Danwon-ku, Ansan City, Kyongki-Do, REPUBLIC OF KOREA (4BA-705 Shihwa Indus. Zone, Mechatronics Complex) TEL 82-31-432-9800 FAX 82-31-432-8198

Bando Korea Co., Ltd. 626-220, 869-1, Eogok-Dong, Yang San City, Gyung Sang Nam-Do, REPUBLIC OF KOREA TEL 82-55-371-9200 FAX 82-55-388-0087

Bando Belt (Tianjin) Co., Ltd. No.37 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.

ando Six Ltd. Suite No.5B, 15/F., Tower 6, China Hong Kong City, 33 Canton Road, Tsimshatsui, kowloon, HONG KONG TEL 852-2494-4815 FAX 852-2481-0444

Sanwu Bando Inc. 11FL-2, No.51, Sec.1, Min Sheng E. Road, Taipei, TAIWAN TEL 886-2-2567-8255 FAX 886-2-2511-7653

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 Walbangpla, 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, Kulaijaya, 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, Kulaijaya, 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

PT. Bando Indonesia JI. Gajah Tunggal, Kel. Pasir Jaya, Kec. Jati Uwung, Tangerang 15135, INDONESIA TEL 62-21-5903920 FAX 62-21-5901274

Bando (India) Pvt. Ltd. Piot No.255, Sector-7, Imt Manesar, Gurgaon-122050, Haryana INDIA TEL 91-124-4368951 FAX 91-124-4368954



BANDO TECHNICAL REPORT No.16

バンドー テクニカルレポート

平成24年3月26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
 〒650-0047 神戸市中央区港島南町4丁6番6号
 TEL.078-304-2935 FAX.078-304-2984
 URL http://www.bando.co.jp

無断転載を禁じます