(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-297317
(P2005-297317A)
(43)公開日　平成17年10月27日(2005.10.27)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
B29C 35/02	B29C 35/02		4F100
B29C 65/02	B29C 65/02		4F203
B32B 25/04	B32B 25/04		4F211
C23C 14/34	C23C 14/34	N	4J040
// C09J 5/00	C09J 5/00		4K029

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 9 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-115447 (P2004-115447)
(22)出願日　平成16年4月9日 (2004.4.9)

(71)出願人　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋１丁目１０番１号
(74)代理人　100079304
弁理士　小島　隆司
(74)代理人　100114513
弁理士　重松　沙織
(74)代理人　100120721
弁理士　小林　克成
(74)代理人　100124590
弁理士　石川　武史
(72)発明者　佐藤　研二
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ゴム系複合材料の製造方法

(57)【要約】
【解決手段】　ゴムと複合される基材上に接着膜を形成し、次いでこの接着膜上にゴム組成物を積層して加硫することにより基材とゴムとを一体化するゴム系複合材料の製造方法であって、上記接着膜を、ターゲットにＤＣ－ＲＦ重畳電源により電力を印加してスパッタリングすることにより形成することを特徴とするゴム系複合材料の製造方法。
【効果】　ゴムと複合される基材上に硫黄との反応性が適度に調整された接着膜を容易にかつ、高い生産性で形成することができ、これにより、基材とゴムとの間に高い接着性を有するゴム系複合材料を得ることができる。特に、本発明によれば、接着膜のゴム組成物中の硫黄との反応性を、ＤＣ側とＲＦ側との各々に印加する電力の比を変更するだけで、容易に調整することができる。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ゴムと複合される基材上に接着膜を形成し、次いでこの接着膜上にゴム組成物を積層して加硫することにより基材とゴムとを一体化するゴム系複合材料の製造方法であって、上記接着膜を、ターゲットにＤＣ－ＲＦ重畳電源により電力を印加してスパッタリングすることにより形成することを特徴とするゴム系複合材料の製造方法。
【請求項２】
上記基材が金属、セラミック又は樹脂であることを特徴とする請求項１記載のゴム系複合材料の製造方法。
【請求項３】
上記ターゲットがＣｕ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ａｇ、Ｔｌ、Ａｌ又はそれらの合金であることを特徴とする請求項１又は２記載のゴム系複合材料の製造方法。
【請求項４】
上記接着膜を、スパッタリングガスとして窒素を含むガスと不活性ガスとを用いた反応性スパッタリングにより形成することを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項記載のゴム系複合材料の製造方法。
【請求項５】
上記窒素を含むガスがN_2ガスであることを特徴とする請求項４記載のゴム系複合材料の製造方法。
【請求項６】
ゴム組成物が硫黄又は有機硫黄化合物を配合してなるものであることを特徴とする請求項１乃至５のいずれか１項記載のゴム系複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、基材とゴムとが一体化されたゴム系複合材料の製造方法、特に、基材上にゴム組成物を加硫圧着することにより基材とゴムとを一体化するゴム系複合材料の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
タイヤ、ベルト等の補強材などに用いられる基材とゴムとが一体化されたゴム系複合材料は、基材やゴムの特性と共に、基材とゴムとの接着性が材料としての特性を大きく左右する。また、このような複合材料には、機能性、信頼性、耐久性等の材料特性に加え、単体材料と比べてコスト面で優れていることも求められる。そのため、これまで種々の手法を駆使してこのような複合材料の製造方法の開発がなされてきた。
【０００３】
このようなゴム系複合材料として、基材にゴム組成物を加硫圧着することにより基材とゴムとを一体化したものがあり、例えば、ゴム－プラスチック積層型複合材料においては、プラスチック基材の表面に湿式メッキや乾式メッキにより黄銅、コバルト、銅等の金属又はこれら金属の酸化物の薄膜を形成し、この金属又は金属酸化物薄膜上にゴム組成物を加硫接着する方法により製造されている。しかしながら、この方法では、基材とゴムとの間に十分な接着性が得られておらず、特に、硫黄を含むゴム組成物を用いた場合の接着性が低く、実用的なゴム系複合材料を得ることはできていなかった。
【０００４】
金属や金属酸化物、金属窒化物等の金属化合物薄膜を形成する方法として用いられるスパッタリングの形式としては、ＤＣ電源を用いたＤＣスパッタリングとＲＦ電源を用いたＲＦスパッタリングとがあるが、ＤＣスパッタリングは、成膜レートが高いことから高い生産性を達成することが可能であり、また、ＤＣスパッタリングにより形成された薄膜は、ゴム組成物に含まれる硫黄との反応性がよい。しかしながら、ＤＣスパッタリングによ

り形成された膜は粗く、基材とゴムとの接着膜として用いた場合、脆いという弱点がある。一方、ＲＦスパッタリングにより形成された薄膜は、低いバイアス電圧により緻密な膜となるものの、ゴム組成物に含まれる硫黄との反応性が低く、また、ＲＦスパッタリングには成膜レートが低いという弱点がある。

【０００５】

なお、この発明に関連する先行技術文献情報としては以下のものがある。

【０００６】

【特許文献１】特開昭５７－１９７１５９号公報

【特許文献２】特開昭６２－１８９１１７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、基材とゴムとを一体化したゴム系複合材料において、基材とゴムとの間に高い接着性を有するゴム系複合材料を高い生産性で製造することができる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ゴムと複合される基材上に接着膜を形成し、次いでこの接着膜上にゴム組成物を積層して加硫することにより基材とゴムとを一体化するゴム系複合材料を製造する場合において、接着膜を、ターゲットにＤＣ－ＲＦ重畳電源により電力を印加してスパッタリングすることにより形成すれば、ゴムと複合される基材上に硫黄との反応性が適度に調整された接着膜を容易にかつ、高い生産性で形成することができ、これにより、基材とゴムとの間に高い接着性を有するゴム系複合材料が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【０００９】

即ち、本発明は、ゴムと複合される基材上に接着膜を形成し、次いでこの接着膜上にゴム組成物を積層して加硫することにより基材とゴムとを一体化するゴム系複合材料の製造方法であって、上記接着膜を、ターゲットにＤＣ－ＲＦ重畳電源により電力を印加してスパッタリングすることにより形成することを特徴とするゴム系複合材料の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、ゴムと複合される基材上に硫黄との反応性が適度に調整された接着膜を容易にかつ、高い生産性で形成することができ、これにより、基材とゴムとの間に高い接着性を有するゴム系複合材料を得ることができる。特に、本発明によれば、接着膜のゴム組成物中の硫黄との反応性を、ＤＣ側とＲＦ側との各々に印加する電力の比を変更するだけで、容易に調整することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】

以下、本発明につき更に詳述する。

本発明のゴム系複合材料の製造方法は、ゴムと複合される基材上に接着膜を形成し、次いでこの接着膜上にゴム組成物を積層して加硫することにより基材とゴムとを一体化するゴム系複合材料の製造方法であって、上記接着膜を、ターゲットにＤＣ－ＲＦ重畳電源により電力を印加してスパッタリングすることにより形成するものである。

【００１２】

本発明の製造方法においては、接着膜をスパッタリングにより形成するが、この際、ターゲットにＤＣ－ＲＦ重畳電源により電力を印加する。ＤＣ－ＲＦ重畳電源は、例えば、図１に示されるように、ターゲット１にＲＦ電源３により電力を印加したときに放電電極に与えられる負電位（自己バイアス）を、ＲＦフィルターを介してＤＣ電力をＲＦ電力に重畳印加することによりコントロールする電源であり、通常は、ターゲット１とＤＣ電源

４との間に設けられるコイル（インダクタンス）Ｌ２、及びコイル（インダクタンス）Ｌ２－ＤＣ電源４間と接地との間に設けられるコンデンサＣ３（図中点線で囲まれた部分）をマッチングボックスに取り付けることにより可能である。なお、図１において、２はチャンバー、Ｃ１，Ｃ２は各々可変コンデンサ、Ｌ１はコイル（インダクタンス）である。

【００１３】

ＤＣ－ＲＦ重畳電源を用いることにより、低バイアス電圧により緻密な膜を、高い成膜レートにより高生産性を確保して成膜することができる。また、ターゲットへの電力の印加をＤＣ電源とＲＦ電源とに分けることにより、接着膜のゴム組成物中の硫黄との反応性を、ＤＣ電源とＲＦ電源との各々に印加する電力の比を変更するだけで、容易に調整することができる。

【００１４】

本発明において、対象となる基材の種類は特に制限されず、金属、セラミック、樹脂等が適用可能であるが、特に樹脂基材であることが好ましい。この場合、金属基材の種類としては、例えば鉄鋼、ステンレススチール、チタン合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、亜鉛、亜鉛合金、アモルファス合金などが挙げられる。また、セラミック基材、樹脂基材もその目的に応じて種々のものを選定することができ、セラミック基材としては石英ガラスなど、樹脂基材としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の炭化水素系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂などが挙げられる。なお、これら基材の形状、サイズなども特に限定されず、基材の形状としては、プレート状、シート状、フィルム状、粒状、繊維状等の種々の形状が適用可能である。

【００１５】

本発明において、接着膜は、ターゲットとして金属又は金属化合物を用いて形成することができる。ターゲットとしては、スパッタリングにより硫黄と反応可能な金属又は金属化合物を生成するものであれば特に制限されず、例えば、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ａｇ、Ｔｌ、Ａｌやこれらのうち２種類またはそれ以上からなる合金、更にはこれらの酸化物、窒化物などの化合物を用いることができるが、特に、Ｃｕ、Ｃｏ又はＣｕ／Ｚｎ合金が好ましい。

【００１６】

また、スパッタリングガスとしてＡｒ，Ｈｅ，Ｎｅ，Ｋｒなどの不活性ガスを用いることが好ましく、特にＡｒが好ましい。更には、スパッタリングガスとして不活性ガスと共に、窒素を含むガスを用い、反応性スパッタリングにより接着膜を形成することも好ましい。窒素を含むガスとしては、N_2ガス、NH_3ガス等の分子中に窒素原子を含むガスが挙げられ、特にN_2ガスが好ましく用いられる。なお、窒素を含むガスを用いる場合、スパッタリングガス中の窒素を含むガスの割合は２０ｖｏｌ％以上、特に３０～８０ｖｏｌ％であることが好ましい。

【００１７】

スパッタリング時のガス圧はスパッタリングできる圧力であれば特に制限されないが、好ましくは1×10^{-2}～5×10^{2}Ｐａ、より好ましくは5×10^{-2}～1×10^{-1}Ｐａである。

【００１８】

このような方法により形成される接着膜の平均膜厚は、通常1×10^{-10}～1×10^{-5}ｍ、好ましくは1×10^{-9}～1×10^{-6}ｍ、より好ましくは5×10^{-9}～5×10^{-7}ｍであることが望ましい。ここで、平均膜厚とは、基材表面に形成された膜の平均厚さである。この膜厚が薄すぎると接着性が不十分となる場合があり、一方、厚すぎると膜の内部応力により基材から剥離しやすくなる傾向にある。なお、このような接着膜は、基材の表面にゴム組成物との硫化反応によって接着性を保つことができる程度の膜厚に形成されていればよく、必ずしも基材表面全体に均一膜厚で形成されていなくてもよい。

【００１９】

更に、必要に応じて、接着膜の成膜前に、基材の膜を形成する表面をクリーニングして

清浄化することができる。クリーニング方法としては、溶剤洗浄や低圧プラズマ法等の放電処理による洗浄などを好適に用いることができ、いくつかのクリーニング方法を組み合わせて洗浄効果を上げることもできる。また、必要に応じて、接着膜の成膜後にプラズマ処理、イオンインプランテーション、イオン照射、熱処理等を施して、膜の表面状態、反応性、内部応力を向上させることも可能である。

【００２０】

本発明において、使用するゴム組成物は、特に制限されるものではなく、タイヤやベルトにおいて慣用されるゴム組成物を用いることが可能である。このようなものとしては、例えば、基材ゴム成分として天然ゴム、合成ゴム又はその両方が配合されているゴム組成物が挙げられる。

【００２１】

上記合成ゴムにはイソプレン、ブタジエン、クロロプレン等の共役ジエン化合物の単量重合体であるポリイソプレンゴム（ＩＲ）、ポリブタジエンゴム（ＢＲ）、ポリクロロプレンゴム等、前記共役ジエン化合物とスチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類等のビニル化合物との共重合体であるスチレン－ブタジエン共重合ゴム（ＳＢＲ）、ビニルピリジン－ブタジエンスチレン共重合ゴム、アクリロニトリル－ブタジエン共重合ゴム、アクリル酸－ブタジエン共重合ゴム、メタクリル酸－ブタジエン共重合ゴム、メチルアクリレート－ブタジエン共重合ゴム、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合ゴム等、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類とジエン化合物との共重合体、〔例えば、イソブチレン－イソプレン共重合ゴム（ＩＩＲ）〕、オレフィン類と非共役ジエンとの共重合体（ＥＰＤＭ）〔例えば、エチレン－プロピレン－シクロペンタジエン三元共重合体、エチレン－プロピレン－５－エチリデン－２－ノルボルネン三元共重合体、エチレン－プロピレン－１，４－ヘキサジエン三元共重合体〕、シクロオレフィンを開環重合させて得られるポリアルケナマー〔例えば、ポリペンテナマー〕、オキシラン環の開環重合によって得られるゴム〔例えば、硫黄加硫が可能なポリエピクロロヒドリンゴム〕、ポリプロピレンオキシドゴム等が含まれる。また、前記各種ゴムのハロゲン化物〔例えば、塩素化イソブチレン－イソプレン共重合ゴム（Ｃｌ－ＩＩＲ）、臭素化イソブチレン－イソプレン共重合ゴム（Ｂｒ－ＩＩＲ）〕等も含まれる。更に、ノルボルネンの開環重合体も用い得る。また更に、ブレンドゴムとしては、上述のゴムにエピクロロヒドリンゴム、ポリプロピレンオキシドゴム、クロロスルホン化ポリエチレン等の飽和弾性体をブレンドして用いることもできる。

【００２２】

上記ゴム組成物には、更に、常法に従い、得られるゴム系複合材料の使用目的や用途などに応じてカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、クレイ、マイカ等の充填材、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系プロセスオイル、エチレン－α－オレフィンのコオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン等の鉱物油、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油等の植物油などの軟化剤、硫黄、有機硫黄化合物等の加硫剤、加硫促進剤、亜鉛華、ステアリン酸等の加硫促進助剤、老化防止剤等を適宜配合して用いることができるが、特に、加硫剤として硫黄又はジチオモルフォリン、チウラム等の有機硫黄化合物を配合したものであることが好ましい。本発明においては、これら硫黄成分の含有量が、硫黄の場合は基材ゴム１００重量部に対して０．２～８重量部、特に０．５～８重量部、とりわけ１～６重量部、有機硫黄化合物の場合は基材ゴム１００重量部に対して０．２～８重量部、特に０．５～８重量部、とりわけ１～５重量部配合されたゴム組成物を用いる場合に好適である。

【００２３】

また、本発明において、基材とゴムとの複合材料は、基材がプレート状、シート状、フィルム状のものの場合、シート状に成形した未加硫の上記ゴム組成物を、上記接着膜をその片面又は両面に形成した基材の片面又は両面に重ね合わせ、これらをプレス又はロール等により、ゴム組成物を加熱加硫しながら圧着することにより製造することができる。な

お、加硫条件（温度、時間）等は公知の条件を採用することができ、ゴム組成物の種類や配合によっても異なるが、例えば、加硫温度は１４０～１６０℃、特に１４０～１５０℃、加硫時間は５～１２０分、特に１０～６０分の範囲で加硫するとより高い接着性を得ることができるため好ましい。

【実施例】

【００２４】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【００２５】

［実施例１］

ポリエステルシート（ポリエチレンテレフタレートシート、厚さ１８８μｍ）の表面上に、ターゲットとして銅（１２５ｍｍφ　円形）ターゲットを用い、ターゲットに図１に示されるようなＤＣ－ＲＦ重畳電源により電力を印加すると共に、スパッタリングガスとしてN_2ガス及びＡｒガスを用い、表１に示される条件にてスパッタリングして接着膜を成膜した。成膜速度を表１に併記する。

【００２６】

次に、表２に示す配合のゴム組成物をシート状（厚さ１ｍｍ）に成形し、これを上記接着膜を成膜したポリエステルシートに貼り合わせて、電熱プレスにより温度１４５℃、１０分で加熱加硫し、圧着することによりゴム－ポリエステル複合材料を得た。

【００２７】

得られたゴム－ポリエステル複合材料の接着性を、ゴム－ポリエステル間の剥離試験により評価した。結果を表３に示す。なお、剥離試験結果は、剥離後にＰＥＴフィルム上に付着したゴムの割合を目視で確認し１０段階で評価したものである。

【００２８】

［比較例１，２］

ターゲットにＤＣ側のみ（ＤＣ電源：比較例１）又はＲＦ側のみ（ＲＦ電源：比較例２）で表１に示される電力を印加した以外は、実施例１と同様の方法で接着膜を成膜した。成膜速度を表１に、剥離試験結果を表３に示す。

【００２９】

【表１】

	ターゲット	DC側 (DC電源) 電力[W]	RF側 (RF電源) 電力[W]	Ar流量 [cc/min]	N_2流量 [cc/min]	成膜圧力 [Pa]	成膜速度 [nm/min]
実施例1	Cu	200	100	35	15	0.7	21
比較例1	Cu	300	0	35	15	0.7	23
比較例2	Cu	0	300	35	15	0.7	7

【００３０】

【表２】

	重量部	商品名
天然ゴム	100	
カーボンブラック	60	
ステアリン酸	2	
亜鉛華	5	
老化防止剤	2	大内新興化学工業(株)製　ノクラック6C
加硫促進剤	3	大内新興化学工業(株)製　ノクセラー　ＮＳ－Ｐ
硫黄	3	

【００３１】

【表３】

	接着性
実施例1	10
比較例1	1
比較例2	0

【００３２】

上記結果から、ターゲットにＤＣ－ＲＦ重畳電源により電力を印加してスパッタリングすることにより得られた接着膜は高い接着性を与えることができると共に、ＤＣ側のみ（ＤＣ電源）で成膜したものと同等の成膜速度で接着膜を成膜することができることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【００３３】

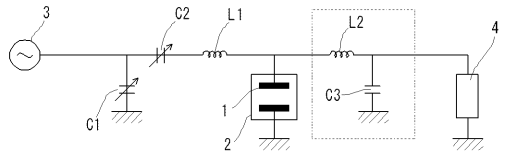
【図１】本発明において用いられるＤＣ－ＲＦ重畳電源の一例を示す回路図である。

【符号の説明】

【００３４】

１　ターゲット
２　チャンバー
３　ＲＦ電源
４　ＤＣ電源
Ｃ１，Ｃ２　可変コンデンサ
Ｃ３　コンデンサ
Ｌ１，Ｌ２　コイル（インダクタンス）

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	テーマコード（参考）
Ｂ２９Ｋ 21:00	Ｂ２９Ｋ 21:00	
Ｂ２９Ｋ 105:06	Ｂ２９Ｋ 105:06	
Ｂ２９Ｋ 105:24	Ｂ２９Ｋ 105:24	
Ｂ２９Ｌ 9:00	Ｂ２９Ｌ 9:00	

(72)発明者 吉川 雅人
東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン技術センター内

Ｆターム(参考) 4F100 AA36C AB01A AB10B AB13B AB15B AB16B AB17B AB18B AB24B AD00A
AH04C AK01A AK42 AN00C AT00A BA03 BA07 BA10A BA10C CA03C
EH66B EJ06C GB31 GB90 JL11B
4F203 AA45 AB03 AC03 AD03 AD04 AD05 AD08 AD18 AG01 AG03
AH12 AH20 DA11 DB11 DC01 DF05 DF06 DJ01 DJ05 DJ06
4F211 AA24 AA45 AD04 AD05 AD20 TA09 TC02 TD11 TH02 TH06
TH21 TN84
4J040 PA15
4K029 AA11 AA25 BA08 CA06 DC03 DC34 DC35 EA05 GA03