

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4351700号  
(P4351700)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年7月31日(2009.7.31)

(51) Int.Cl. F 1  
B 3 2 B 25/10 (2006.01) B 3 2 B 25/10

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-510581 (P2006-510581)	(73) 特許権者	000000310 株式会社アシックス
(86) (22) 出願日	平成16年3月5日(2004.3.5)		兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目1番1
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/002788	(74) 代理人	100081536 弁理士 田村 巖
(87) 国際公開番号	W02005/085332	(72) 発明者	木曾 智 日本国兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目 1番1 株式会社アシックス内
(87) 国際公開日	平成17年9月15日(2005.9.15)	(72) 発明者	森 貞樹 日本国兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目 1番1 株式会社アシックス内
審査請求日	平成18年6月8日(2006.6.8)	(72) 発明者	藪下 仁宏 日本国兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目 1番1 株式会社アシックス内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 布帛と加硫ゴムの結合体及びその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

布帛にイソシアネート化合物の固形分が0.5～4.2重量%となるように含浸、乾燥させ、次にこれにゴム成分としてスチレンブタジエンゴム(SBR)、スチレンブタジエン系熱可塑性エラストマー(SBS)の1種以上、又は該SBR、SBSの1種以上と天然ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムの1種以上のみからなり、接着剤の固形分中のスチレン含有量が2～47重量%である接着剤を、接着剤の布帛への含浸比率が布帛重量に対して30重量%以上となるように含浸、乾燥させ、得られた布帛に未加硫ゴムを密着させて、加熱プレスすることにより未加硫ゴムを加硫すると同時に布帛に接着させることにより得られる、布帛と加硫ゴムの結合体。

【請求項2】

布帛がポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アクリル繊維、ポリプロピレン繊維、アセテート繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維、ポリイミド繊維、綿、絹又は麻より得られた織布、編布、不織布である請求項1に記載の布帛と加硫ゴムの結合体。

【請求項3】

ゴムが天然ゴム、イソpreneゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロpreneゴム、ブチルゴムから選ばれる1種以上のゴムである請求項1に記載の布帛と加硫ゴムの結合体。

【請求項4】

靴のソールの少なくとも一部として用いられる、請求項1に記載の布帛と加硫ゴムの結

10

20

合体。

【請求項 5】

布帛にイソシアネート化合物の固形分が 0.5 ~ 4.2 重量%となるように含浸、乾燥させる工程、得られた布帛にゴム成分としてスチレンブタジエンゴム (SBR)、スチレンブタジエン系熱可塑性エラストマー (SSB) の 1 種以上、又は該 SBR、SSB の 1 種以上と天然ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムの 1 種以上のみからなり、接着剤の固形分中のスチレン含有量が 2 ~ 47 重量%である接着剤を、接着剤の布帛への含浸比率が布帛重量に対して 30 重量%以上となるように含浸、乾燥させる工程、得られた布帛に未加硫ゴムを密着させて、加熱プレスすることにより未加硫ゴムを加硫すると同時に布帛に接着させる工程を含むことを特徴とする、布帛と加硫ゴムの結合体の製造法。

10

【請求項 6】

布帛にイソシアネート化合物を含浸、乾燥させる工程の前に、布帛を予め溶剤で前処理する、請求項 5 に記載の布帛と加硫ゴムの結合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、布帛と加硫ゴムの結合体及びその製造法、更に詳しくはゴム・ゴムスポンジ / 繊維の接着方法に関する。

【背景技術】

従来、主にゴムと繊維の接着技術は、タイヤ・ベルト・ホースなどの工業材料製造業界より多くの特許が出願されている。基本的にはタイヤ・ベルト・ホースなどのゴムと繊維の複合体を得るもので、例えばレゾルシンホルマリンラテックス (RFL) 処理による接着、或いは練り込み型接着が行われている (例えば特許文献 1 ~ 2 参照)。

20

【特許文献 1】特開昭 54 - 4976 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 306211 号公報

RFL は、主に以下の 3 段階の工程でゴムと繊維の複合体を得る。

(1) エポキシ化合物やイソシアネート化合物で繊維を処理して、200 ~ 250 の高温で熱処理する、

(2) レゾルシン - ホルムアルデヒド初期縮合物とゴムラテックスの混合液 (RFL 液) で繊維を処理し、再度、200 ~ 250 の高温で熱処理する、

30

(3) 未加硫のゴム中に、この処理した繊維材料を埋設して、加硫接着する。

練り込み型接着は、RFL 処理にも用いられるレゾルシン - ホルムアルデヒド縮合物など (加熱によりホルムアルデヒドを発生するホルムアルデヒド発生剤) を、ゴム加工工程中に、ゴム側に配合し、繊維側の接着剤処理の有無にかかわらず、未加硫のゴムの加硫工程において繊維との接着を行ない、複合体を得る。

これらの加硫接着条件は、一般的には、加熱・加圧によるプレス成型で、タイヤ・ベルト・ホースなどのゴムと繊維の複合体 (成形品) を得る加硫時間は、20 ~ 30 分以上と長い。これは用途に応じたもので、得られる製品の厚み (略 10 mm 以上) によるところが大きい。ただし、繊維自体をゴムの補強材とした複合体 (成形品) とするために、補強性・剛性の向上などを主な目的としている。

40

上記のような一般的なタイヤ・ベルト・ホースなどに見られる従来技術では、繊維をゴムの補強材として使用するための技術であり、本発明の繊維とゴムの接着技術とは全く異なるものである。即ち、上記タイヤなどに見られる接着処理技術における、RFL 処理や練り込み型接着は、基本的に繊維がゴム中に埋設される。一方、後者の接着においては繊維がゴム中に埋設されることに限定されない。

また RFL 処理については、繊維を高温で処理するため、繊維の劣化、老化が懸念され、繊維の強度低下を引き起こす。また、殆んどがカーボンブラックを添加するものであり、カラーが黒色に限定される。

練り込み型接着方法についてもホルムアルデヒドの影響により、繊維やゴムの変色の問題は避けることができず、視覚的に露出される個所への適用は困難である。また、上記の

50

RFLおよび練り込み型接着方法は、処理方法や成形に費やす時間が長く、量産化においては設備費用が莫大となる。

本発明の課題は高温での処理が必要でなく、繊維の強度低下を引き起こすことがなく、エネルギー効率もよい布帛と加硫ゴムの結合体及びその製造法を提供することにある。

本発明の目的は短時間で加硫が完了し生産性が高く、必要な接着力が得られる布帛と加硫ゴムの結合体及びその製造法を提供することにある。

本発明の目的はホルムアルデヒドを使用しないので、ゴム・ゴムスポンジや繊維の変色がなく、カラー化が可能な布帛と加硫ゴムの結合体及びその製造法を提供することにある。

#### 【発明の開示】

本発明は以下の発明に係る。

1. 布帛にイソシアネート化合物を含浸、乾燥させ、次にこれにスチレン系ポリマーを含む接着剤を含浸、乾燥させ、得られた布帛に未加硫ゴムを載せて、加熱プレスすることにより未加硫ゴムを加硫すると同時に布帛に接着させることにより得られる、布帛と加硫ゴムの結合体。

2. 布帛にイソシアネート化合物を含浸、乾燥させる工程、得られた布帛にスチレン系ポリマーを含む接着剤を含浸、乾燥させる工程、得られた布帛に未加硫ゴムを載せて、加熱プレスすることにより未加硫ゴムを加硫すると同時に布帛に接着させる工程を含むことを特徴とする、布帛と加硫ゴムの結合体の製造法。

3. 布帛にイソシアネート化合物を含浸、乾燥させる工程の前に、布帛を予め溶剤で前処理する、上記布帛と加硫ゴムの結合体の製造法。

本発明の布帛と加硫ゴムの結合体、布帛処理方法は、従来技術とは根本的に異なり、全く新しいゴム・ゴムスポンジ/繊維の接着手法に関する発明である。

本発明において、布帛としてはポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アクリル繊維、ポリプロピレン繊維、アセテート繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維、ポリイミド繊維などの合成繊維、綿、絹、麻などの天然繊維、また他の繊維より得られた織布、不織布、編み布、一方これらを表面起毛させた布帛などを例示することができる。

これら布帛はイソシアネート化合物を含浸させる前に、予め溶剤で前処理するのが好ましい。溶剤としては、例えばトルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトンなどを例示することができる。

イソシアネート化合物としては、イソシアネート基を有する化合物なら特に限定されず、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート(TTI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリス(フェニルイソシアネート)チオホスフェート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を例示することができる。

布帛にイソシアネート化合物を含浸するには、例えば布帛をイソシアネート溶液に浸漬して含浸させる方法を例示することができるが、これに限定されるものではない。その際のイソシアネート溶液の固形分は0.5~4.2重量%が好ましく、1~3.5重量%が特に好ましい。イソシアネート化合物を含浸した後、約40~100、好ましくは約60~80で乾燥させ、次にこれにスチレン系ポリマーを含む接着剤を含浸、乾燥させる。

スチレン系ポリマーとしては、例えばスチレンブタジエンゴム(SBR)、スチレンブタジエン系熱可塑性エラストマー(SBS)などを例示することができる。本発明の接着剤はスチレン系ポリマー以外に例えば天然ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムなどを含むことができる。本発明の接着剤には、更に加硫促進剤、可塑剤、活性剤、亜鉛華、硫黄、ホワイトカーボンなどの補強材などを配合することができる。

本発明の接着剤の固形分中のスチレン含有量は2~47重量%が好ましく、特に5~40重量%が好ましい。接着剤の布帛への含浸比率は布帛重量に対して30重量%以上が好ましく、特に40~100重量%が好ましい。

10

20

30

40

50

接着剤を含浸するには、例えば布帛を接着剤の溶液に浸漬して含浸させる方法を例示することができるが、これに限定されるものではない。接着剤を含浸した後、約40～100、好ましくは約60～80で乾燥させる。

上記のようにイソシアネート化合物とスチレン系ポリマーを含む接着剤を含浸して得られた布帛に未加硫ゴムを載せて（密着させて）、加熱プレスすることにより未加硫ゴムを加硫すると同時に布帛に接着させ、布帛と加硫ゴムの結合体を得ることができる。加熱プレスは約140～180、好ましくは約150～160で行うのが好ましい。加熱プレスの時間は通常3～10分程度が好ましい。未加硫ゴムのゴム成分としては、例えば天然ゴム、イソpreneゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロpreneゴム、ブチルゴムなどを例示することができる。

10

本発明で得られた布帛と加硫ゴムの結合体は軽量性及び屈曲性において、極めて優れている。また擦り減りにくく耐久性（耐摩耗性）に優れている。

本発明の布帛と加硫ゴムの結合体は、例えば靴のソールの一部又は全部に用いることができ、好ましくはグリップ性を有するソール、さらに好ましくはグリップ性に優れたソールとして使用できる。それ以外にも例えば軍手、サッカー用グローブなどの手袋、衣服のワンポイントマーク、サポーター、バレネットの支柱カバー、繊維強化ゴム（Fiber Reinforced Rubber）、各種用具のグリップ部分の滑り止めなどのテープ類、さらには床材料などに用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】布帛とゴムの引裂剥離強度の測定の概略図、及び引裂試験における荷重と変位を示すグラフである。

20

【図2】接着剤中のスチレン量と引裂剥離強度の関係を示すグラフである。

【図3】接着剤の布帛への含浸比率と引裂剥離強度の関係を示すグラフである。

【図4】イソシアネート溶液の固形分の濃度と引裂剥離強度の関係を示すグラフである。

【図5】本発明の処理及びRFL処理の各処理後の布帛の引張強度、伸び、引裂強度を未処理の布帛の強度と対比して示すグラフである。

【図6】本発明の方法を用いて布帛と加硫ゴムの結合体をシューズのソールの一部に形成する模様を示す概略図である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

以下に参考例及び実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は何らこれに限定されるものではない。

30

#### 参考例1（イソシアネート溶液の作成）

トリス（フェニルイソシアネート）チオフホスフェート27重量%、酢酸エチル71重量%、モノクロロベンゼン2重量%からなる住友バイエルウレタン（株）社製デスモジュールRFEをトルエンと1：10で希釈して、イソシアネート化合物の含有量を2.45重量%のイソシアネート溶液を作成した。

#### 参考例2（接着剤溶液の作成）

天然ゴムとスチレン含量23.5重量%のスチレンブタジエンゴム（SBR）を主成分とする表1に示した組成から成る接着剤をトルエンと5：95で希釈し、接着剤溶液（1）を作成した。接着剤の固形分全体に対するスチレンの含量は4.7重量%であった。

40

【表 1】

天然ゴム	80
SBR (23.5%)	20
加硫促進剤 MBTS	1.2
加硫促進剤 MBT	0.2
加硫促進剤 TMTM	0.1
活性剤	1
亜鉛華	2
硫黄	2

10

( ) 内は結合スチレン量 (重量%) を示す

参考例 3 (未加硫ゴムの作成)

表 2 に示した組成から成る未加硫ゴムをロール加工により作成し、厚さ 4.5 mm の未加硫ゴムのシートを作成した。

【表 2】

天然ゴム	100
ホワイトカーボン	40
ステアリン酸	1.8
シランカップリング剤	2
プロセスオイル	10
活性剤	0.5
亜鉛華	3.5
加硫助剤	1.2
老化防止剤	1
加硫促進剤 BG	0.8
加硫促進剤 MBTS	0.15
加硫促進剤 MBT	0.9
加硫促進剤 TMTM	0.1
硫黄	1.6

20

30

## 【実施例】

## 実施例 1

ポリエステル繊維より得られた織布 (表面起毛 50 cm × 25 cm) をトルエン溶液に 1 分浸漬して取出した後、70 で 25 分放置して乾燥後、参考例 1 のイソシアネート溶液に 3 分浸漬して取出した後、70 で 30 分乾燥させ、次いで参考例 2 の接着剤溶液に 3 分浸漬して取出した後、70 で 30 分乾燥させた。接着剤の布帛への含浸比率は布帛重量に対して 4.5 重量%であった。得られた布帛に参考例 3 の未加硫ゴムのシートを載置し、155 で 5 分加熱プレスして未加硫ゴムを加硫すると同時に布帛に接着させて布帛と加硫ゴムの結合体を得た。

40

得られた結合体のゴムと布帛の間の引裂剥離強度を以下の方法により測定した。その結果、5.4 kgf · cm の引裂剥離強度が得られた。結果を表 3 に示す。

## 測定方法

引張試験機：(株)東洋精機製作所製 STROGRAPH V1-B

引裂試験方法：クロスヘッドスピード 50 mm/min. で一端はゴムを、一端は布帛をチャックし、上記の条件により荷重と変位を計測した。一端をチャックするゴムの厚さは 4 mm、幅 2 cm とした。

引裂試験強度：上記の試験により得られた荷重、変位から、チャックしたゴムの単位幅あ

50

たりの剥離エネルギー E 1 ( 図 1 ) を布帛とゴムの引裂剥離強度とした。

#### 実施例 2 ~ 5 及び比較例 1

スチレン含量 23.5 重量%、46.0 重量%、65.0 重量% の 3 種のスチレンブタジエンゴム ( SBR ) のいずれか 1 種と、天然ゴムを主成分とする表 3 に示した組成から成る接着剤を用いた以外は実施例 1 と同様にして布帛と加硫ゴムの結合体を得た。

得られた結合体のゴムと布帛の間の引裂剥離強度を実施例 1 と同様にして測定した結果を表 3 及び図 2 に示す。

【表 3】

	実 施 例					比較例 1
	1	2	3	4	5	
天然ゴム	80	80	80	60	20	20
SBR (23.5%)	20	—	—	—	—	—
SBR (46.0%)	—	20	—	—	80	—
SBR (65.0%)	—	—	20	40	—	80
加硫促進剤 MBTS	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
加硫促進剤 MBT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
加硫促進剤 TMTM	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
活性剤	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	2	2	2	2	2	2
硫黄	2	2	2	2	2	2
スチレン含量	4.7	9.2	13	26	36.8	52
引裂剥離強度 (kgf・cm)	5.4	6.3	6.5	6.4	5.7	3.2

( ) 内は結合スチレン量 (重量%) を示す

#### 実施例 6 ~ 8 及び比較例 2

参考例 2 の接着剤溶液の作成時に、トルエンの比率を変更して、接着剤の布帛への含浸比率が 20 重量% (比較例 2)、35 重量%、80 重量%、130 重量% (実施例 6 ~ 8) となるようにした以外は実施例 1 と同様にして布帛と加硫ゴムの結合体を得た。

得られた結合体のゴムと布帛の間の引裂剥離強度を実施例 1 と同様にして測定した結果を図 3 に示す。

#### 実施例 9 ~ 12 及び比較例 3 ~ 4

参考例 1 のイソシアネート溶液の作成時に、トルエンの比率を変更して、イソシアネート溶液の固形分の濃度が 1.2 重量%、2.0 重量%、2.5 重量%、3.7 重量% (実施例 9 ~ 12)、0 重量%、4.5 重量% (比較例 3 ~ 4) となるようにした以外は実施例 1 と同様にして布帛と加硫ゴムの結合体を得た。

得られた結合体のゴムと布帛の間の引裂剥離強度を実施例 1 と同様にして測定した結果を図 4 に示す。

#### 比較例 5

実施例 1 において接着剤を用いず、イソシアネート溶液に浸漬、乾燥させた布帛を用いて、その他は実施例 1 と同様にして、布帛と加硫ゴムの結合体を得た。得られた結合体のゴムと布帛の間の引裂剥離強度は 1.6 kgf・cm であった。

#### 試験例 1

本発明の接着手法と一般的な RFL 処理の剥離強度の比較を以下のように行った。

(1) 本発明接着剤および処理条件

10

20

30

40

50

接着剤の布帛への含浸比率は布帛重量に対して30重量%とし、未加硫ゴムと布帛を160 × 6分の条件で加熱プレスした以外は、実施例1と同様にして布帛と加硫ゴムの結合体を得た。得られた結合体のゴムと布帛の間の引裂剥離強度は6.5 kgf・cmであった。また、布帛の色は元の濃いグレイ色よりむしろ明るいグレイ色に改良されていた。

(2) RFL処理

実施例1と同様に繊維を洗浄し、イソシアネート化合物で処理した後、250 × 1分で熱処理し、次いでレゾルシン - ホルムアルデヒド初期化合物とゴムラテックスの混合液(RFL)で繊維処理し、250 × 1分で熱処理して未加硫ゴムと布帛を160 × 6分の条件で加熱プレスして布帛と加硫ゴムの結合体を得た。得られた結合体のゴムと布帛の間の引裂剥離強度は2.7 kgf・cmであった。また、布帛の色は元の濃いグレイ色が茶褐色に変色していた。

10

(3) 繊維の強度変化の測定

上記(1)及び(2)の処理後の繊維の引張強度、伸び、引裂強度を未処理の繊維の強度と併せて図5に示す。引張強度、伸び、引裂強度はそれぞれJIS L 1018により測定した。

試験例2

実施例3の接着剤を含浸させたポリエステル布帛の上に加硫ゴムを図6(c)のようにパターン状に載せ、実施例1と同様にして布帛と加硫ゴムの結合体を得た。この結合体を図6(d)のように周囲を抜き型により所望の形状にカットして、図6(b)のシューズのソールの前足部にウレタン系接着剤により接着して貼り付け図6(a)のソールを得た。

20

【産業上の利用可能性】

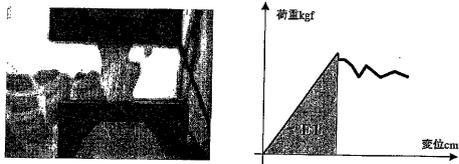
本発明の方法では高温での処理が必要でなく、繊維の強度低下を引き起こすことがなく、エネルギー効率もよい布帛と加硫ゴムの結合体を得ることができる。

また本発明では短時間で加硫が完了し生産性が高く、必要な接着力を有する布帛と加硫ゴムの結合体を得られる。

また本発明ではホルムアルデヒドを使用しないので、ゴム・ゴムスポンジスポンジや繊維の変色がなく、カラー化が可能な布帛と加硫ゴムの結合体を得ることができる。

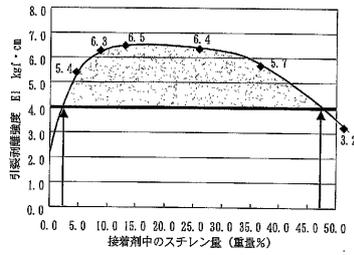
【 図 1 】

Fig. 1



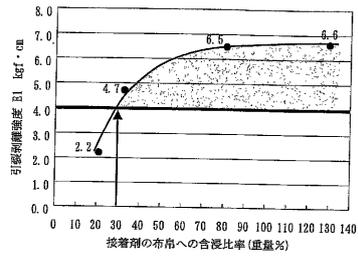
【 図 2 】

Fig. 2



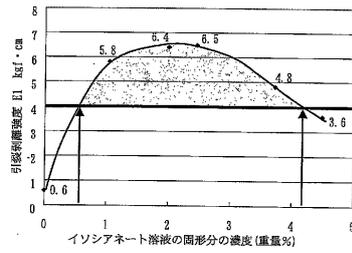
【 図 3 】

Fig. 3



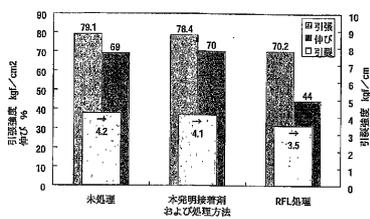
【 図 4 】

Fig. 4



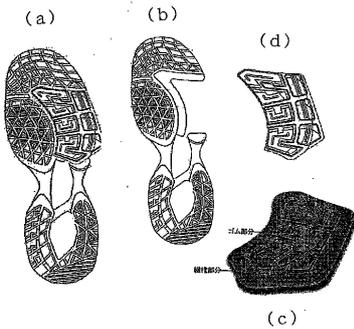
【 図 5 】

Fig. 5



【 図 6 】

Fig. 6



---

フロントページの続き

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開昭54-013590(JP,A)  
特開平08-113657(JP,A)  
特開2001-073247(JP,A)  
特表2003-521547(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B32B1/00-43/00  
C08J5/12