

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5228041号
(P5228041)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int. Cl.		F I
B 2 9 C 65/48	(2006.01)	B 2 9 C 65/48
B 2 9 C 65/70	(2006.01)	B 2 9 C 65/70
B 2 9 C 45/14	(2006.01)	B 2 9 C 45/14
B 3 2 B 17/10	(2006.01)	B 3 2 B 17/10
B 2 9 K 25/00	(2006.01)	B 2 9 K 25:00

請求項の数 12 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-513197 (P2010-513197)
(86) (22) 出願日	平成20年6月12日 (2008.6.12)
(65) 公表番号	特表2010-530325 (P2010-530325A)
(43) 公表日	平成22年9月9日 (2010.9.9)
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/007364
(87) 国際公開番号	W02008/156649
(87) 国際公開日	平成20年12月24日 (2008.12.24)
審査請求日	平成23年4月18日 (2011.4.18)
(31) 優先権主張番号	60/936, 427
(32) 優先日	平成19年6月20日 (2007.6.20)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	507378639
	ビルキントン ノース アメリカ インコ ーポレイテッド
	アメリカ合衆国 オハイオ州 43695 トレド マディソン アヴェニュー 8 11
(74) 代理人	110001379
	特許業務法人 大島特許事務所
(74) 代理人	100089266
	弁理士 大島 陽一
(72) 発明者	マクラクラン、ジュリア・ビー
	アメリカ合衆国オハイオ州43617・ト レド・ブロッスマン ロード 7041

審査官 鏡 宣宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー部材をガラス基材に接着させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレン エチレン ブチレン スチレン (SEBS) コポリマーと熱可塑性ポリウレタン (TPU) 材料との混合物から成るエラストマー部材を、1種類以上のイソシアン酸塩ベースプライマ及びシランベースプライマを使用してガラス基材に接着させるようにしたことを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、
前記ガラス基材が車両用窓ガラスであることを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法であって、
前記 1 種類以上のプライマを、前記車両用窓ガラスの周縁部の少なくとも一部に塗布するようにしたことを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の方法であって、
前記エラストマー部材を、前記 1 種類以上のプライマが塗布された前記車両用窓ガラスの前記周縁部の少なくとも一部に、射出成形法または反応射出成形法により成形するようにしたことを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の方法であって、

10

20

前記ガラス基材に接着させる前記エラストマー部材を、押し出し法によって予成形するようにしたことを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 3 に記載の方法であって、

前記イソシアン酸塩ベースプライマを、前記車両用窓ガラス上に事前に塗布された前記シランベースプライマ上に塗布するようにしたことを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 3 に記載の方法であって、

前記シランベースプライマを、前記車両用窓ガラスの前記周縁部の一部に塗布し、その後、2 秒間ないし 10 分間の時間間隔内に、前記イソシアン酸塩ベースプライマを、前記シランベースプライマ上に塗布するようにしたことを特徴とする方法。

10

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、

前記シランベースプライマを塗布してからその上に前記イソシアン酸塩ベースプライマを塗布するまでの前記時間間隔が、2 秒間ないし 2 分間であることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法であって、

前記シランベースプライマを塗布してからその上に前記イソシアン酸塩ベースプライマを塗布するまでの前記時間間隔が、2 秒間ないし 10 秒間であることを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 3 に記載の方法であって、

前記シランベースプライマと前記イソシアン酸塩ベースプライマとの混合物を、前記車両用窓ガラスの前記周縁部の少なくとも一部に塗布するようにしたことを特徴とする方法。

20

【請求項 11】

請求項 5 に記載の方法であって、

前記予成形されたエラストマー部材を前記車両用窓ガラスに接着させる前に、前記 1 種類以上のプライマがその表面に塗布された前記車両用窓ガラスを、24 ないし 135 の温度に予熱するようにしたことを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記エラストマー部材と前記ガラス基材との間の結合の強度が、前記エラストマー部材の前記材料の凝集強度と等しい強度かそれを超える強度であることを特徴とする方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば周縁成形物などのエラストマー部材をガラス基材に結合させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車ガラス業界では、「カプセル化された」車両用窓ガラス、すなわち、その周縁部の全体または一部に延在するエラストマー部材を有する車両用窓ガラスを製造することが一般に行われている。そのようなエラストマー部材の作製には、様々な材料や様々な成形方法が用いられている。最も一般的なものは、反応射出成形法（RIM）により成形された多成分ポリウレタン（PU）材料と、射出成形法により成形されたポリ塩化ビニル（PVC）である。そのような材料のガラスへの結合は難しいため、ポリマー材料とガラス基材との間の結合強度及び結合耐久性を向上させるために、プライマと呼ばれる接着促進材料の使用が必要不可欠であることが分かっている。

40

【0003】

PU及びPVCに関しては、互いに異なる用途に適切であることが分かっている。カプ

50

セル化の用途には両方とも使用可能ではあるが、材料コストがPUよりも大幅に安いPVCを使用することが好ましい。一方、一般的に、ガラスとの結合力については、PU材料の方がPVC材料よりも強力である。「環境に優しい」材料、すなわちリサイクル/再使用可能な材料で車両を製造することがますます重視されているため、不適切に廃棄された際に環境破壊をもたらすとしてPVCの使用は非難を受けている。したがって、車両用窓のカプセル化において、PVCに代わる材料を発見するための取り組みが強化されている。そのような代替材料の発見において考慮すべき他の性質及び事項は、(1)コスト、(2)ガラスと強固に結合する能力、及び(3)シール目的のための優れた圧縮永久ひずみを提供する能力である。

【0004】

10

様々な他のポリマー材料と混合されたSEBSポリマーまたはSBSポリマーを含む熱可塑性エラストマー(TPE)材料を、カプセル化及び関連する用途のために使用することが、次の特許文献1ないし8に開示されている。

【0005】

特許文献1には、それ自体が酸素透過性を有するとされる熱可塑性エラストマーが記載されており、可塑化されたエラストマーの粘性を変性させない量の液体ポリイソブテン油可塑剤と溶融混合させることにより、酸素に対するバリア性が得られるとされている。

【0006】

特許文献2には、架橋結合されたエラストマー組成物を有する本体部分と、熱可塑性エラストマー(TPE)を有し前記本体部分を少なくとも部分的に覆う表面層とを含む多層成形物が開示されている。前記本体部分のTPEは、前記表面層に対して優れた耐候性を与えるとされている。

20

【0007】

特許文献3には、プラスチック表面や金属表面などの硬質表面上にオーバーモールドすることができる熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。この熱可塑性エラストマー組成物は、成形されたときに、無臭であり、傷つきにくく、かつ着色可能であるとされている。

【0008】

特許文献4には、ビニル芳香族モノマーブロック及び共役ジエンモノマー(HSBC)ブロックを有する可塑化水素添加TPEブロックコポリマーをポリプロピレンと混合させたもの(充填材料は含まない)が開示されており、それが、引張強度、引裂強度、柔軟性及び曇り度に関する特定の性質を必要とし、かつ、沸騰水に1時間浸漬させた後でも前述した全ての性質及び成形された物品の物理的寸法が実質的に変化しないことが必要不可欠とされる物品のための射出成形可能な組成物を提供するとされている。

30

【0009】

特許文献5には、自動車の床を覆う用途に好適とされるポリマー混合体が開示されている。このポリマー混合体は、リサイクル可能であり、加硫ゴムと同様の低光沢及び低粘性を示すシート材料に形成可能とされている。また、このポリマー混合体は、優れた粒子保持力、耐摩耗性、及び熱・紫外線安定性を示すとされている。

【0010】

40

特許文献6には、優れたシール性を有し、例えば揮発性低分子量成分などのガスの生成を防止するとされる熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。この組成物は超高分子量ポリエチレンの微細粒子を使用しており、その結果として、そのような材料から作製された成形物品は粘着性を有しないとされている。

【0011】

特許文献7には、熱可塑性樹脂及びゴム状物質をジヒドロ芳香化合物またはそのポリマーなどの架橋剤としての特定の化合物及びポリ官能モノマーの存在下で動的加熱処理することにより作製された部分的に架橋結合された生産物を含み、柔軟剤及び/または無機充填剤をさらに組み込んだ熱可塑性樹脂組成物が開示されている。

【0012】

50

特許文献 8 には、温度耐性及び不溶融性を有するとされるスチレン エチレン ブチレン スチレン・トリブロックコポリマー油組成物が開示されている。この組成物は、高温加圧下で成形可能とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献 1】米国特許第 7、056、971 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 7、026、028 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 7、015、284 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 6、984、688 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 6、846、571 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 6、399、696 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 5、221、782 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 5、149、736 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

PU のようにガラスに結合することができ、PVC よりも安価であり、優れたシール性を有し、かつ、そのような材料に対する自動車業界のその他の厳しい基準を満たす熱可塑性エラストマー (TPE) 材料を発見することは有益である。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、熱可塑性エラストマー (TPE) 材料、特に、スチレン エチレン ブチレン スチレン (SEBS) コポリマーと熱可塑性ポリウレタン (TPU) 材料との混合物から形成された部材を、1 種類以上のイソシアン酸塩ベースプライマ及びシランベースプライマを使用してガラス基材に接着させる方法に関する。本発明の材料を用いることにより、風化しても、TPE 材料の凝集強度を超える結合強度を実現することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明は、スチレン エチレン ブチレン スチレン (SEBS) コポリマーと熱可塑性ポリウレタン (TPU) との混合物から成る熱可塑性エラストマー (TPE) 材料に関し、従来の射出成形方法を用いて前記 SEBS / TUP 材料をガラス基材の周縁部に成形するか、または、前記 SEBS / TUP 材料から予成形されたエラストマー部材をガラス基材の周縁部に結合させることにより、本発明による TPE 材料はガラス基材に結合させられる。前記 SEBS / TUP 材料は、ガラス表面への特別な処理を必要とすることなく、あるいは単一のプライマを使用することにより、ガラス基材に対するあるレベルの接着力を示すが、一部の自動車メーカーは、SEBS / TUP 材料のみの場合または単一の接着促進プライマを使用した場合に満たすことができないレベルの接着力を必要とする。

【0017】

SEBS / TPU 材料とガラス基材との間の結合の強度及び耐久性を大幅に高めるために、2 種類の接着促進プライマ材料の混合物、または、1 種類以上の接着促進プライマ材料の段階的な塗布が非常に効果的であることが分かった。より具体的には、好ましくはプライマ材料が塗布されるガラス基材の表面を徹底的に清浄した後に、シランベースのプライマとイソシアン酸塩ベースのプライマとの混合物を、任意の従来の手段によって、ガラス基材の周縁部の少なくとも一部に塗布する。

【0018】

あるいは、繰り返しになるが好ましくは最初にガラスを清浄した後に、ガラス基材の周縁部にシランベースプライマを任意の従来の塗布方法により塗布し、その後、特定の時間間隔内に、イソシアン酸塩ベースのプライマを手動または自動の任意の従来の塗布方法により塗布することが望ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

好適なシランベースのプライマの例としては、ダウオートモーティブ社 (Dow Automotive) 製のBetaseal 43518 (登録商標)、YHアメリカ社製のGC20 (登録商標)、及びアシュランドケミカル社 (Ashland Chemical Co.) 製のGlasgrip 7780 (登録商標) が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

好適なイソシアン酸塩ベースのプライマの例としては、ダウオートモーティブ社製のBetaseal 43520A (登録商標)、ジーカ社 (Sika) 製のSika 206G+P (登録商標)、及びYHアメリカ社製のPC3 (登録商標) が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

また、ガラス基材を、所定の温度まで加熱することにより、結合の強度及び耐久性を向上させることができることが分かった。ガラスの結合強度及び結合耐久性を最大化するためには、37.8 ~ 148.9 (100 °F ~ 300 °F)、好ましくは65.6 ~ 121.1 (150 °F ~ 250 °F) の範囲の温度までガラス基材を加熱しなくてはならない。

【 0 0 2 2 】

前述したプライマ塗布方法を用いると、SEBS/TPU材料とガラス基材との間に形成された結合の強度が、SEBS/TPU材料自体の強度 (材料の硬度に依存し、典型的には50ショアAないし90ショアAである) を超えることが分かった。結合耐久性は、一般的に、通常の車両に想定される環境条件下で、最低でも10年維持されることが期待される。SEBS/TPU材料自体は、例えば通常の車両の所有者が気付くような程度の変色またはその他の外観の劣化が、10年以上生じないはずである。

【 0 0 2 3 】

SEBS/TPU材料は、その能力 (例えば、車両のサンルーフの周りにシールを形成できるという能力) とコストとの間のバランスが優れている。SEBS/TPU材料は、前記材料が耐えることができ、かつ元の形状に戻ることができるエラストマー変形量が、20 ~ 40%、好ましくは20 ~ 30%の範囲で有り得、サンルーフのシール用途等において優れたシール能力を提供する圧縮永久ひずみ率を有することが好ましい。同時に、単位重量ベース当たりのSEBS/TPU材料のコストが、PVCのコストにできる限り近づくことが望ましい。

【 0 0 2 4 】

特定の理論に拘束されることは望まないが、本発明者は、シランベース接着促進プライマ材料とイソシアン酸塩ベース接着促進プライマ材料との組み合わせにおいて、シランベースプライマは、ガラス基材の表面に直接的に塗布した場合に、ガラス基材への結合を提供する結合剤として機能すると考える。イソシアン酸塩ベース材料はその後、シラン材料とSEBS/TPU材料との間に結合を形成する。前述したように、この機能性は、前記2つのプライマ材料を混合したときに、または、前記2つのプライマ材料を個別に段階的に塗布したときに現れる。

【 0 0 2 5 】

前述したように、本発明の範囲は、SEBS/TPU材料のガラス基材へのin situ成形と、前記SEBS/TPU材料から予成形したエラストマー部材のガラス基材への接着とを含む。

【 0 0 2 6 】

任意の従来からの射出成形方法を本発明に関して使用することができるが、好ましい方法は、ガラス基材またはガラス基材から作製した車両用ガラスを、該ガラスを金型内で正確に位置付けるように作成された第1の金型半体内に配置することを含む。第1の金型半体は、前記ガラス基材の周縁部の少なくとも一部と一致する領域を有し、その領域が、金型に注入された流動形態のSEBS/TPU材料を受容可能な金型キャビティの半分を構成している。好ましくは、前記第1の金型半体内に配置する前に、プライマの混合物、または複数のプライマ層をガラス周縁部の指定された領域に事前に塗布する。典型的には、第

10

20

30

40

50

2の相補的な金型半体を第1の金型半体に密接に接触させ、ガラス材料に結合させられるエラストマー部材の輪郭形状を形成する金型キャビティを形成する。金型キャビティに十分な量の液体SEBS/TPU材料を充填して満たすことにより、ガラス基材の周縁部と接合接触させる。十分な期間冷却させた後、その上に成形され固化されたSEBS/TPU部材を有する使用、保管、移送に容易な形状のガラス基材を、金型から取り出す。

【0027】

エラストマー部材を所望の形状に予成形することも可能であり、例えば、押し出し法により予成形し、その後、手動または自動的な手段によりガラス基材に接着させることもできる。典型的には、シランベースプライマ/イソシアン酸塩ベースプライマは、ガラス基材及びエラストマー部材を接合接触させる前に、ガラス基材または予成形されたエラストマー部材のいずれかに塗布することが望ましい。また、本発明の特定の用途では、他の接着剤を使用することが望ましい。1つの好ましい方法では、ガラス基材を正確な位置に支持するために治具または固定具を使用し、前記治具/固定具の近傍に、予成形されたエラストマー部材を支持するための溝部が形成される。圧力及び/または熱を加えると、エラストマー部材のガラス基材への結合が促進される。この点において、in situ成形または予成形されたエラストマー部材との結合のいずれかにより作製された製品は、実質的に同一であることが望ましい。

【0028】

本発明に関して使用するのに好適なスチレン エチレン ブチレン スチレン・コポリマーには、例えば、様々なスチレンブロックコポリマーがある。

【0029】

本発明に関して使用するのに好適な熱可塑性ウレタン材料には、例えば、BASF社製のElastolan (登録商標)、及びダウオートモーティブ社製のPellathane (登録商標)がある。前述したように、シランベースのプライマ材料及びイソシアン酸塩ベースのプライマ材料を個別に段階的に塗布する場合、イソシアン酸塩ベースプライマは、シランベースプライマ上に、比較的短い時間間隔内で塗布しなくてはならない。典型的には、この時間間隔は、2秒間ないし10分間である。好ましくは、前記時間間隔は、2秒間ないし2分間である。もっとも好ましくは、前記各プライマ層を塗布する間の時間間隔は、2秒間ないし60秒間である。

【実施例】

【0030】

比較例1~6は、その周縁部の一部の周囲にセラミックエナメルJM 355 Fritが塗布された緑色自動車用ガラスPilkington EZ-KOOL (登録商標)の15.24cm×2.54cm (6インチ×1インチ)の切片である。全てのサンプルを、93 (200°F)に予熱した。比較例1及び4については、Dow Betaseal 43518 (登録商標)プライマとLord Chemical ChemLok (登録商標) 487 A/Bプライマとの混合物を、前記ガラスにおけるセラミックフリットが存在する領域に塗布する。その後、Santoprene (登録商標) 121-75M 1004熱可塑性加硫物TPV材料を、プライマ混合物が存在するガラスの周縁部分上に成形した。その後、サンプルを30分間硬化させた。

【0031】

比較例2及び5は、Betaseal 43518 (登録商標)プライマ及びChemLok (登録商標) 487 A/Bプライマを混合物としてではなく個別に塗布すること、並びに、ガラス上に成形するポリウレタン材料がVichem Sevrene (登録商標) 3570-80-8843と呼ばれるSEBS材料であることを除いては、比較例1及び4について説明したのと同様の方法により作成される。

【0032】

比較例3及び6は、比較例2及び5と同様の方法により作成されるが、プライマ処理されたガラスサンプルの周縁部に成形する材料が、GLS Kraton (登録商標) G7820-9001-00と呼ばれるTPE材料である点が異なる。

【0033】

本発明による例 1 及び 2 は、塗布する第 2 のプライマがDow Betaseal 43520A (登録商標) であり、プライマ処理されたガラスに成形するポリマー材料がGLS LC 303-123と呼ばれるSEBS/TPU TPE材料であることを除いては、比較例 2、3、5 及び 6 と同一の方法に従って作成される。

【0034】

上述のようにして作成された、前記成形されたポリマー材料の前記ガラスサンプルに対する結合の強度及び関連する性質を試験することを目的として、例 1 及び比較例 1 ~ 3 を室温または 22 . 2 (72 ° F) で試験し、例 2 及び比較例 3 ~ 6 を 80 (176 ° F) で試験した。次の規格をサンプル結果と比較した。

初期せん断強度規格 > 0 . 5 M P a & 1 0 0 % 材料破壊

初期剥離強度規格 > 5 0 N / 2 5 m m & 1 0 0 % 材料破壊

高温 (80) せん断強度規格 > 0 . 2 M P a & 1 0 0 % 材料破壊

高温 (80) 剥離強度規格 > 1 5 N / 2 5 m m & 1 0 0 % 材料破壊

【0035】

インストロン社 (Instron) 製のUniversal 試験装置42.01で、200 mm / 分の引っ張り速度で、引っ張り試験を実施した。

【0036】

下記の表 1 に見ることができるように、実施例 1 及び 2 の本発明による S E B S / T P U 材料は、特に、本明細書中の他の部分で説明した種類のプライマと組み合わせることにより、厳しい O E M 結合規格を満たすかまたは超え、試験したその他のポリマー材料 / プライマ塗布方法よりも性能が優れている。

【0037】

10

20

【表 1】

状態	材料種類	材料	プライマ #1	プライマ #2	せん断強度 (Mpa)	破壊モード	剥離強度 (N/25mm)	破壊モード	結果
初期									
本発明による例1	TPE	GLS LC 303123 (80デュロメータ)	43518	43520A	1.5	100% 材料破壊	292	100% 材料破壊	合格
比較例1	TPV	Santoprene® 121-75M1004 (75デュロメータ)	43518/487A/B (混合物)	なし	0.9	100% 材料破壊	138	89% 材料破壊	不合格
比較例2	SEBS	Vichem Sevrene™ 3570-80-8843 (80デュロメータ)	43518	487A/B	1.0	20% 材料破壊	230	20% 材料破壊	不合格
比較例3	TPE	GLS Kraton™ G7820-9001-00 (75デュロメータ)	43518	487A/B	1.4	80% 材料破壊	293	0% 材料破壊	不合格
80°Cに加熱									
本発明による例2	TPE	GLS LC 303123 (80デュロメータ)	43518	43520A	0.6	100% 材料破壊	103	100% 材料破壊	合格
比較例4	TPV	Santoprene® 121-75M1004 (75デュロメータ)	43518/487A/B (混合物)	なし	0.6	80% 材料破壊	23	0% 材料破壊	不合格
比較例5	SEBS	Vichem Sevrene™ 3570-80-8843 (80デュロメータ)	43518	487A/B	0.6	0% 材料破壊	90	0% 材料破壊	不合格
比較例6	TPE	GLS Kraton™ G7820-9001-00 (75デュロメータ)	43518	487A/B	0.9	0% 材料破壊	73	0% 材料破壊	不合格

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 75/00 (2006.01) B 2 9 K 75:00

(56)参考文献 特開2006-206715(JP,A)
特表2006-525153(JP,A)
特開2005-193563(JP,A)
特開平10-310617(JP,A)
特開平5-125203(JP,A)
特開昭62-4728(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 9 C 6 3 / 0 0 - 6 5 / 8 2
B 2 9 C 4 5 / 0 0 - 4 5 / 8 4
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 J 5 / 1 2
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4