

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4995282号
(P4995282)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月18日(2012.5.18)

(51) Int. Cl. F 1
C09J 175/02 (2006.01) C09J 175/02
C08G 18/65 (2006.01) C08G 18/65 B

請求項の数 22 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-533291 (P2009-533291)	(73) 特許権者	599093568
(86) (22) 出願日	平成18年10月27日(2006.10.27)		ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
(65) 公表番号	特表2010-507689 (P2010-507689A)		フランス エフ-63000 クレルモン
(43) 公表日	平成22年3月11日(2010.3.11)		フェラン リュー プレッシュ 23
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/042252	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開番号	W02008/051229		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニ-
(87) 国際公開日	平成20年5月2日(2008.5.2)		ク ソシエテ アノニム
審査請求日	平成21年4月21日(2009.4.21)		スイス ツェーハー1763 グランジュ
			パコ ルート ルイ プレイウ 10
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 稲田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ尿素接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(1)~(4)：

(1) 3つ以上の官能基を有する、イソシアヌレート環を有するポリイソシアネート、

(2) 平均分子量が500ダルトン以上であるポリアミン、

(3) カルボン酸、

(4) 芳香族ジアミン連鎖延長剤、

の反応成分の反応によって得られ、全てのアミン基およびカルボン酸基に対するイソシアネート基のモル比が1.5~3.5の間にあることを特徴とするポリ尿素接着剤組成物。

【請求項2】

上記ポリイソシアネートが3つの官能基を有するヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されるトリマーである請求項1に記載のポリ尿素接着剤。

【請求項3】

カルボン酸が脂肪酸、ロジン酸またはこれらの混合物の中から選択される請求項1に記載のポリ尿素接着剤。

【請求項4】

カルボン酸が蒸留したトール油(tall oil)である請求項1に記載のポリ尿素接着剤。

【請求項5】

トール油がオレイン酸、リノール酸、アビエチン酸およびデヒドロアビエチン酸を含む請求項4に記載のポリ尿素接着剤。

【請求項 6】

ポリアミンの平均分子量が950ダルトン以上である請求項 1 に記載のポリ尿素接着剤。

【請求項 7】

ポリアミンがオリゴマーのジアミンである請求項 1 に記載のポリ尿素接着剤。

【請求項 8】

ポリアミンがポリエーテルジアミンである請求項 7 に記載のポリ尿素接着剤。

【請求項 9】

ポリアミンがポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシテトラメチレンジアミンまたはこれの混合物である請求項 8 に記載のポリ尿素接着剤。

【請求項 10】

イソシアネート基からイソシアヌレート基を形成することができる三量化触媒をさらに含む請求項 1 に記載のポリ尿素接着剤。

【請求項 11】

下記(1)～(4)の反応成分を反応物の全量に対して下記重量比率で反応させてポリ尿素接着剤を形成する方法：

(1) イソシアヌレート環を有するポリイソシアネート、このポリイソシアネートは3以上の官能基を有する： 40～70%、

(2) 500ダルトン以上の平均分子量を有するポリアミン： 10～40%、

(3) カルボン酸： 5～25%、

(4) 芳香族ジアミンの連鎖延長剤： 0～20%、

ただし、全てのアミン基およびカルボン酸基に対するイソシアネート基のモル比は1.5～3.5の間にある。

【請求項 12】

上記ポリ尿素接着剤を架橋したゴム物品の表面上に塗布し、その架橋したゴム物品の表面を基材と結合させる工程をさらに含む請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

基材が架橋したゴム物品から成る請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

架橋したゴム物品がパッチであり、基材がタイヤである請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 の接着剤を用いて物品に結合された部品を有する物品。

【請求項 16】

上記部品と物品との間の結合面が架橋したゴム組成物から成る請求項 15 に記載の物品。

【請求項 17】

物品がタイヤである請求項 16 に記載の物品。

【請求項 18】

上記部品がトレッド・バンドである請求項 16 に記載の物品。

【請求項 19】

上記部品がパッチである請求項 16 に記載の物品。

【請求項 20】

部品と物品との間の結合面の少なくとも1部が架橋したゴム組成物から成る請求項 16 に記載の物品。

【請求項 21】

上記部品の面が合成繊維、熱硬化性樹脂、鉄金属、鉄基合金またはこれらの組合せから成る請求項 20 に記載の物品。

【請求項 22】

物品の面が合成繊維、熱硬化性樹脂、鉄金属、鉄基合金またはこれらの組合せから成る請求項 20 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、一般に接着剤に関するものであり、より詳しくはポリ尿素接着剤に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

各種の接着剤製品がシーラントまたは接着剤として市販され、エラストマーのポリマー材料、例えば天然ゴム、合成ゴム、可塑化ポリ塩化ビニール、ポリクロロプレンの補修またはパッチとして用いられている。

【 0 0 0 3 】

ポリ尿素は末端アミノ基を有するポリアミン（特にジアミン）とポリイソシアネートとのほぼ等量のポリ付加によって得られる。一般に、ポリ尿素は硬化した時にリジッドな（剛体の）組成物で、硬化が急速で、サイクル時間が短いことが要求される自動車部品や、リジッドな物品、例えばスケート、ホイール、スキーブーツ等の射出成形で使われている。

10

【 0 0 0 4 】

ポリ尿素を接着剤で使用することも公知である。例えば特許文献1（米国特許第5,183,877号明細書）に記載のポリマー接着剤は特定のポリエーテル・アミンと芳香族ジアミンから成る連鎖延長剤とから成る二成分混合物とポリ尿素プレポリマーとを反応させる。

【 0 0 0 5 】

特許文献2（米国特許第6,624,283号明細書）には尿素またはウレタンとイソシアヌレート基とから成るコポリマーをベースにした接着剤が開示されている。この接着剤はタイヤのトレッドやその他の工業的用途、例えば弾性靴底のボンドで有用であると記載されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 米国特許第5,183,877号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第6,624,283号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

30

【 0 0 0 7 】

本発明の一つの実施例では反応成分の反応によって得られるポリ尿素接着剤組成物が提供される。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の反応成分には下記の（1）と（2）が含まれる：

（1）イソシアヌレート環を有するポリイソシアネート、このポリイソシアネートは官能性が3以上である、

（2）平均分子量が約500ダルトン以上で且つカルボン酸を有するポリアミン。

本発明の反応成分は芳香族ジアミンの連鎖延長剤（chain extender）をさらに含むことができる。反応成分の全カルボン酸基およびアミン基に対するイソシアネート基のモル比は1.5~3.5の間である。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

本発明の一つの実施例ではポリイソシアネートは3つの官能基を有するヘキサメチレン・ジイソシアネートに由来するトリマーにすることができる。カルボン酸は脂肪酸、ロジン酸またはこれの混合物の中から選択できる。

本発明の一つの実施例では、さらに、下記（1）~（4）の反応成分を反応させる段階を含む方法が提供される（反応物の量はポリ尿素接着剤を形成する反応物の全量に対する重量分率）：

50

- (1) 3つ以上の官能基を有する、イソシアヌレート環を有するポリイソシアネート 40~70%、
(2) 平均分子量が約500ダルトン以上であるポリアミン 10~40%、
(3) カルボン酸 5~25%、
(4) 芳香族ジアミンの連鎖延長剤 0~20%

【0010】

本発明方法の一つの実施例では、上記のポリ尿素接着剤を架橋したゴム物品の表面上に塗布して、この架橋したゴム物品の表面を基材に結合する段階をさらに含む。

【0011】

本発明の一つの実施例では、さらに、上記ポリ尿素接着剤で物品に結合された部品を含む物品が提供される。上記部品と物品との間の結合面は架橋したゴム組成物にすることができる。物品の例としてはタイヤ、トレッドバンドおよび/またはタイヤに付けられるパッチを挙げることができる。

【0012】

本発明の上記およびその他の目的、特徴および利点は本発明の典型的な実施例を示す下記の説明から明らかになるであろう。

本発明はポリ尿素接着剤と、その使用方法と、その製造方法と、ボンディング材料としての接着剤を含む物品とを提供する。本発明のポリ尿素接着剤はエラストマー、特に架橋したゴム組成物の結合に使用するのに特に適している。

【0013】

驚くことに、ポリ尿素接着剤の反応物の1つとしてカルボン酸を含むことによって、反応物としてカルボン酸を使用しない類似接着剤に比べて、接着剤の結合強度が実質的に増加するという本発明者は発見した。好ましいことに、ポットライフ(すなわち拡布できなくなるまで接着剤の粘度が過剰に上昇する接着剤の使用制限時間)が極めて短い。目安としては室温でのポットライフは約1.5~4分である。

【0014】

ポリ尿素がイソシアネートとアミンとの間の反応生成物であるということは知られている。本発明のポリ尿素接着剤はポリ尿素接着剤を形成する反応成分としてイソシアヌレート環を有するポリイソシアネートを含む。このイソシアヌレート環は100以上の温度で接着剤に熱安定性を与える。イソシアヌレート環を有するポリ尿素接着剤の有する熱安定性は本発明の接着剤をタイヤで使用する場合、例えば、トレッドをカーカスへ結合したり、タイヤにパッチを付ける場合に特に有利である。

【0015】

本発明の一つの実施例では、ポリ尿素接着剤の反応成分として、ブルックフィールド(Brookfield)法に従って測定した粘度が8~16ポアズである室温で低粘度のポリイソシアネートを含む。このポリイソシアネートは脂肪族でも芳香族でもよい。本発明の一つの実施例のポリイソシアネートはダイマーまたはトリマーにすることができる。本発明の一つの実施例のイソシアヌレート基を有するポリイソシアネートは3つ以上の官能性を有するヘキサメチレン・ジイソシアネートに由来する。この実施例ではヘキサメチレン・ジイソシアネートがイソシアヌレート環のまわりに付けられている。

【0016】

本発明のポリ尿素接着剤の一つの実施例では、反応成分として、ポリイソシアネートの他に平均分子量が約500ダルトン以上、さらに他の実施例では約950ダルトン以上のポリアミンをさらに含む。このポリアミンはポリイソシアネートと化学反応してポリ尿素接着剤の一部を構成する尿素基を形成する。ポリアミン反応物として特に有用なものはオリゴマーのジアミンである。

【0017】

ポリアミンとしてはポリエーテルジアミンが有利である。その例としては下記が挙げられる：ポリオキシポリプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン、好ましくはポリオキシテトラメチレンジアミン、例えばポリオキシテトラメチレンビス(p-アミノベン

10

20

30

40

50

ゾエート)。本発明の一つの実施例ではポリアミンとして他のポリエーテル・ジアミン、例えば各連鎖末端に脂肪族アミン基を有するポリエーテルジアミン、例えばポリプロピレングリコールジアミンまたは(4-アミノ安息香酸とポリテトラヒドロフランとの反応で得られる分子質量が650~2000グラム/モルの)ポリテトラヒドロフランジアミンを含むことができる。

【0018】

ポリ尿素接着剤を形成するための反応物として本発明で使用するカルボン酸はポリ尿素接着剤の接着強度を大幅に増加させるという驚くべき結果を示す。ポリ尿素接着剤を形成する反応物として有用なカルボン酸には例えば脂肪酸、ロジン酸およびこれらの酸の混合物が含まれる。本発明の一つの実施例では、カルボン酸反応物成分として蒸留したトール油 (distilled tall oils) を使用する。蒸留したトール油はカルボン酸混合物を含み、これはオレイン酸、リノール酸、アビエチン酸およびデヒドロアビエチン酸を含む。本発明の一つの実施例で有用なトール油製品はアリゾナケミカル (Arizona Chemicals) 社からシルバトール (SYLVATAL) D40LRとして購入できる。

10

【0019】

本発明の一つの実施例は連鎖延長剤をさらに含むことができ、いくつかの実施例ではポリ尿素接着剤の反応物成分として芳香族の連鎖延長剤を含むことができる。連鎖延長剤の非限定的な例としては下記が挙げられる: DETDA (ジエチルトルエンジアミン) の2,4-および2,6-異性体混合物、ピペラジンまたはDEDA (ジエチレンジアミン)、MEA (モノエタノールアミン)、メチレンビス (N, N-ジブチルジアニリン)、IPDA (イソホロンジアミン) または3,5-ジメチルチオ-2,4-トルエンジアミンと-2,6-トルエンジアミンの異性体混合物。

20

【0020】

上記実施例の本発明ポリ尿素接着剤を形成するために反応成分として三量化 (trimerization) 触媒を使用することもできる。この触媒にはイソシアヌレート形成する反応を触媒する第三アミンも含まれる。そうした触媒にはDMEA (ジメチルエタノールアミン)、TMBDA (テトラメチルブタンジアミン)、アルキルアミノエーテル (例えばビス (ジメチルアミノエチル) エーテル)、ピペリジンとピペラジン誘導体、第三アルキルアミン、例えば3-ジアルキルアミノプロピオンアミド誘導体、TEA (トリエチルアミン)、N,N-ジアルキル-3-(ジアルキルアミノ) プロピルアミン、置換モルホリン、例えばN-アセタミドプロピルモルホリン、トリス (ジメチルアミノ) フェノール、トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールまたはジブチル錫ジラウレートのような金属塩が含まれる。トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールまたはジブチル錫ジラウレートを使用するのが好ましい。

30

【0021】

本発明の一つの実施例はポリ尿素接着剤の製造方法を含む。その一つの実施例ではイソシアヌレート環を有するポリイソシアネートをポリアミン、連鎖延長剤およびカルボン酸と下記量 (反応物の全成分量に対する重量パーセントで表示) で反応させる:

- (a) ポリイソシアネート 40~70%または約50~65%、
- (b) ポリアミン 10~40%または約15~30%、
- (c) 三量化触媒 0~2%または約0.5~1.5%、
- (d) 連鎖延長剤 0~20%または約5~15%、
- (e) カルボン酸 5~25%または約10~25%

40

【0022】

ポリ尿素接着剤を作る上記方法の実施例は溶剤を含まないのが好ましい。さらに、反応物としてカルボン酸を添加することで反応成分として使用される連鎖延長剤の比率を減らすことができ、それによって優れた結合形成能を有するより可撓性のある接着剤が得られる。カルボン酸がイソシアネートと統計学的に化学反応して、カルボン酸はネットワークを主として3次元の状態からむしろ2次元の状態に変える役目をすると考えられるが、本発明がこの理論に制限されるものではない。ハードセグメントの分離を良くし、それによ

50

って特に熱安定性を改善するためには2次元状態が好ましい。

【0023】

本発明の一つの実施例では反応物としてポリイソシアネートを過剰に使用する必要がある点に留意されたい。そうすることによって環境空気中およびポリ尿素接着剤を接触させる被接着ゴム表面の湿気や接着表面からの化合物のマイグレーション(移行)に起因する上記反応物のロスを実質的に補正することができる。さらに、ポリイソシアネートを過剰にすることで得られたポリ尿素接着剤の尿素基のアミノリシス反応に対する耐久性を上げることができる。

【0024】

本発明方法はさらに、2成分接着剤として反応成分を混合する工程を含む。その第1成分(Part A)は例えばポリアミン、連鎖延長剤、カルボン酸および三量化触媒を含み、その第2成分(Part B)はポリイソシアネートを含むことができる。

10

【0025】

ポリ尿素接着剤を製造する本発明方法の一つの実施例は、ポリイソシアネートをポリアミン、三量化触媒および連鎖延長剤から成る混合物と組み合わせる工程を含み、この混合物はブルックフィールド(Brookfield)法に従って測定した粘度が38~46ポアズである。ポリイソシアネートおよび上記混合物は低粘度にすることで室温で液体状態となり、従って、得られたポリ尿素接着剤の室温で使用が容易になる。

【0026】

本発明の一つの実施例は上記ポリ尿素接着剤を使用して結合した表面を有する物品を含む。例えば、本発明は結合形成接着剤として上記ポリ尿素接着剤を使用してタイヤ・カーカスの表面に結合したトレッド・バンドを含む。本発明方法は新しいタイヤを作る場合および架橋したゴム組成物から作ったトレッドバンドでリトレッドタイヤ(再生タイヤ)を作る場合に適用できる。この場合、本発明の接着剤をトレッド・バンドの放射方向内部表面に付け、その放射方向外側表面上に成形トレッドを付ける。

20

【0027】

本発明の一つの実施例に従った物品は上記ポリ尿素接着剤によって互いに結合された2つの面を有する2つの部品から成り、少なくとも1つ面が架橋したゴム組成物である。接着剤はこれら2つの部品の各々に例えばブラシまたはスプレーガンを用いて塗布するのが好ましい。

30

【0028】

上記接着剤を用いた結合は室温すなわち約20~40の外界温度で、2つの被結合部品に約0.03パール~約5パールの圧力を加えて実行するのが好ましい。圧力を高くすればそれに比例して短時間で接着を実行できる。

【0029】

0.03パールの圧力の場合には、接着剤を塗布後に直ちにこの圧力を加える必要があり、約2パール以上の圧力の場合には接着剤がゲル化する前に圧力を効果的に加えることができる。

【0030】

接着剤の結合活性を確実にするためには組立体を結合状態で「成熟」する時間が必要であるということにも注意されたい。この成熟時間は室温で少なくとも48時間であり、60~100の温度で数時間である。

40

【0031】

本発明の一つの実施例では、本発明ポリ尿素接着剤で結合される2つの表面の各々が架橋したゴム組成物、特に少なくとも一種のジエンエラストマーを主とする組成物で作られている。

【0032】

「ジエン・エラストマー」という用語は少なくとも一部がジエンモノマー(共役または非共役の炭素-炭素二重結合を有するモノマー)に由来するエラストマー(ホモポリマーまたはコポリマー)を意味し、特に下記(1)(2)(3)または(4)を意味する：

50

- (1) 4～12の炭素原子を有する共役ジエンモノマーの重合で得られる任意のホモポリマー、
- (2) 一種以上のジエン類または8～20の炭素原子を有する一種以上のビニル芳香族化合物との共重合で得られる任意のコポリマー、
- (3) エチレンまたは3～6の炭素原子を有する α -オレフィンと6～12の炭素原子を有する非共役ジエンモノマーとの共重合によって得られる3元コポリマー、例えばエチレンまたはプロピレンと上記タイプの非共役ジエンモノマー、特に1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボメンまたはジシクロペンタジエンとから得られるエラストマー、
- (4) イソブテンとイソプレン(ブチルゴムまたはIIR)、更にはハロゲン、特に塩素または臭素とのコポリマー、この種類のコポリマーの変形例。

10

【0033】

特に好ましいジエンエラストマーはポリブタジエン(BR)、ポリイソブレン(IR)、天然ゴム(NR)、スチレン-ブタジエンコポリマー(SBR)、エチレン、プロピレンおよびジエンのターポリマー(EPDM)、ブチルゴムおよびクロロプレンから成る群の中から選択される。

【0034】

本発明の別の実施例では、本発明のポリ尿素接着剤によって一緒に結合される上記物品の一方の面が架橋したゴム組成物から成り、他方の面は鉄系金属または鉄ベースの金属合金、例えば鋼から成る。

【0035】

本発明のさらに別の実施例では、上記面の1つは架橋ゴム組成物から成り、他方の面は合成繊維を含む構造、例えば「リクラ(LYCRA、登録商標)」の名称で市販の2軸-弾性ニットタイプのファブリックから成るメンブレンから成る。

20

【0036】

本発明のさらに別の実施例では、上記面の1つは架橋ゴム組成物から成り、他方の面は剛性プラスチック、例えば熱硬化性ポリウレタンから成る(例えばタイヤカバーの装飾用)。

【0037】

一つまたは各架橋ゴム組成物に本発明接着剤を塗布する前に、対応する組成物の表面を化学的または物理的に改質して接着剤との相溶性を良くし、接着性および/または湿潤性を改善する。この表面改質によって「汚染」層または低凝集(low cohesion)層を除去することができる。

30

表面の化学的改質修は下記の方法の任意の一つで実行できる。

【0038】

架橋したゴム組成物の表面をトリクロロイソシアヌル酸(TICと略記)の溶剤溶液(例えば酢酸エチルの3%溶液)で処理することができる。この溶液を用いた処理で架橋ゴム組成物の表面にC-C1、C-OおよびCOO-結合が生成する。TICは架橋ゴム組成物のエラストマーの高分子に解して接着剤の高分子鎖の相互拡散現象を促進することができる点に留意されたい。

【0039】

あるいは、フマル酸の有機溶媒溶液、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム水溶液またはコマリング(Kommerling)社から「ハロゾル(Halosol) W5」の名称で市販の溶液を被処理組成物の表面上に塗布することもできる。本発明接着剤を用いて得られる組立体の剥離力を大きくするために電気化学方法を使用することもできる。

40

【0040】

さらに他の化学的改質法には被処理物品を1000重量部の純水当たり25重量部のNaOCl(480chlorometric)と10重量部のHCl(d=1.19)とをベースにしたの酸化性漂白溶液中に2～5分間浸す方法が含まれる。溶液から取り出した物品は水でリンスした後、60の炉中で一晚乾燥する。

【0041】

50

表面状態の物理的改質は例えばプラズマ処理（光、特に紫外線領域の光を出す励起ガス）、一般には発光放電による「コロナ放電」や大気圧下のプラズマを使用して行うことができる。

【0042】

これらの方法を用いることで架橋ゴム組成物の表面上に極性基（例えばカルボニル、カルボキシルまたはヒドロキシルタイプの極性基）が作られ、使用するたガスの種類とは独立して処理ができる（特に酸素またはアムモニアをベースにしたプラズマ）。

以下、本発明の実施例を示すが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0043】

実施例 1

この実施例は反応物としてカルボン酸を用いた構成したポリ尿素接着剤の結合強度の驚くべき増加を示すものである。

【0044】

〔表1〕に示す反応物成分を使用して4つのポリ尿素接着剤（A1～A4）を作った。Part A成分とPart B成分とを混合して2成分接着剤を作った。各接着剤を用いて、2つのエラストマーを結合（接着）し、得られた結合強度を測定した。

【0045】

〔表1〕

ポリ尿素接着剤反応成分組成

反応成分組成	成分	MW	OH指数	NCO (%)	接着剤構成 (重量部)			
					A1	A2	A3	A4
A側								
VERSALINK P1000	ポリアミド	1200	93NH ₂		50	60	60	55
ANCAMENOB K54	触媒	265			0.02	0.02	0.02	0.02
ETHACURE 300	鎖延長剤	214	523NH ₂		50	20	20	20
SYLVATAL D40LR	カルボン酸	309	181COOH			20	20	25
B側								
TOLONATE HDTLV	ポリイソシアネート	549		23	201	128	115	131
NCO/"OH" (モル比)					2.0	2.0	1.8	2.0

【0046】

「VERSALINK P1000」はエアプロダクツ（Air Products）社から入手可能な製品で、オリゴマーのジアミンポリテトラメチレンオキサイド - ジ - p - アミノベンゾエートである。

「ANCAMENOB K54」もエアプロダクツ（Air Products）社から入手可能な三量化触媒トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールである。

「ETHACURE 300」はアルベマール（Albemarle Corporation）社から入手可能な短鎖芳香族アミンの連鎖延長剤で、この化合物は芳香族のジアミン3,5-ジメチルチオ-2,4-（および2,6-）トルエンジアミン（DMTDA）である。

「SYLVATAL D40LR」は、アリゾナケミカル（Arizona Chemical）社から入手可能な蒸留されたトル油で、約40%のロジン酸と約60%の脂肪酸とから成る。

「TOLONATE HDTLV」はロディア (Rhodia) 社から入手可能な HDI トリマー化合物で、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI ホモポリマー) をベースにした脂肪族ポリイソシアネートで、HDI イソシアヌレートともよばれる。

【0047】

テスト検査材料 (R1 および R2) のエラストマーは下記の材料から成る: R1 は天然ゴム (NR) にシスポリブタジエンゴム (BR) を混合したもの、R2 はイソプレン・イソブチレン・ゴム (HBR) である。各検査材料は上記材料を 2mm 厚さにカレンダー加工して作った。得られた平滑なシートを 15×15cm にカットし、硬化した。検査材料の表面は接着剤を用いた結合が化学的な結合のみで、物理的な結合がないようにするために平滑に維持した。接着剤で結合する直前にテスト検査材料の表面を 1,1,1 トリクロロエタンで拭いた。

10

【0048】

次に、表面をブラシを用いて 3% 重量のトリクロロイソシアヌル酸 (TIC) の酢酸エチル溶液で処理した。テスト検査材料を外界温度で 15 分間放置した後、酢酸エチルでリンスした。

【0049】

接着剤の Part A 成分と Part B 成分とを混合した後、一定量の接着剤を各テスト検査材料上の拡布した。へらで塗布した接着剤の厚さは 50 ~ 200 マイクロメートルである。次に、シート R1 と R2 を室温で約 0.15 パールの圧力で 4 時間互いに圧着した。室温での成熟時間は少なくとも 48 時間であるので、サンプルを 1 週間熟成させた。

【0050】

20

結合したシートから 150×15mm のテスト検査材料をカットし、INSTRON 機械 / 4501 モデル 632 シリーズを用いて 100mm / 分の引張力を加えた。各テスト検査材料の剥離力 (ニュートン) を 23 の温度、55% の湿分で測定した。結果は [表 2] に示してある。

【0051】

【表 2】

剥離試験結果

接着剤	ポットライフ (分)	剥離テスト (ニュートン)
A 1	20	107
A 2	2	111
A 3	2	111
A 4	2	122

30

【0052】

[表 2] の結果から反応物としてカルボン酸を含む接着剤 (A2 ~ A4) はカルボン酸を含まない接着剤 (A1) に比べての付着強度が驚くほど増加することが証明された。いずれの場合も破断は基材で起こり、ゴム R1 および R2 (主として R2) の凝集破断 (cohesive failure) であった。

40

【0053】

明細書および請求項で「成る」、「含む」、「有する」という用語は、他の要素を含むことができることを意味し、オープンクローズである。明細書および請求項で「主として成る」という用語は部分的オープンクローズで、特許請求の範囲に記載の発明の基本的かつ新規な特徴を変えない限り他の要素を含むことができるということの意味し、単数で表したものはそれを複数含んでもよく、「少なくとも一つ」「一つ以上」という用語は同じ意味を有し、「一つ」または「単一」という用語は唯一であることを意味し、同様に他の数、例えば「二つ」を使用した場合にはその特定の数を意味し、「好ましくは」「好ましい」「選択的に」、「任意成分として」「~してもよい」および類似した用語は本発

50

明の好ましい項目、条件または段階を表すか、本発明のオプション（必要でない）特徴を示すために用いる。

【 0 0 5 4 】

以上の説明から、本発明の精神から逸脱しない限り、本発明の好ましい実施例に種々の変更および改変ができるということは理解できよう。上記の説明は単なる例示で、限定的に解釈されてはならない。本発明は下記請求項によってのみ提起される。

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 ローブリー, フィリップ

アメリカ合衆国 29650 サウスカロライナ グリアー コリエー レーン 106

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特開2002-173660(JP,A)

特開平06-128345(JP,A)

特開2002-201412(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10