

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/069458 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 25/08 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08J 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079276
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 29 日(29.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-241845 2012 年 11 月 1 日(01.11.2012) JP
- (71) 出願人: N O K 株式会社(NOK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目 1 2
ー 1 5 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 昭寛(SUZUKI Akihiro); 〒2510042
神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目 3 ー 1 N O K
株式会社内 Kanagawa (JP). 深澤 清文(FUKAS-
AWA Kiyofumi); 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新
町四丁目 3 ー 1 N O K 株式会社内 Kanagawa
(JP).
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA Toshio et al.);
〒1410021 東京都品川区上大崎一丁目 1 ー 4
エスティメゾン白金台 4 0 1 吉田特許事務所
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
ー 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN-RUBBER COMPOSITE

(54) 発明の名称: 樹脂ゴム複合体

(57) Abstract: This resin-rubber composite is obtained by directly vulcanizing and bonding the following, without an adhesive, to a polyamide-based-resin molded article which has been subjected to a low-pressure plasma treatment: a polyvalent-amine-vulcanizable acrylic rubber composition, preferably an aliphatic-diamine-vulcanizable, carboxyl-group-containing acrylic rubber composition, for forming an acrylic rubber layer. The plasma treatment of the polyamide-based-resin molded article is conducted using a low-pressure plasma treatment method. When doing so using an atmospheric-pressure plasma treatment method, it is not possible to ensure the desired resin-rubber adhesion.

(57) 要約: 低圧プラズマ処理されたポリアミド系樹脂成形品にアクリルゴム層を形成する多価アミン加硫系アクリルゴム組成物、好ましくは脂肪族ジアミン加硫系カルボキシル基含有アクリルゴム組成物を、接着剤を介さずに直接加硫接着させた樹脂ゴム複合体。ポリアミド系樹脂成形品のプラズマ処理は、低圧プラズマ処理法によって行われ、これを大気圧プラズマ処理法によって行った場合には、所望の樹脂ーゴム間接着性を確保することができない。



WO 2014/069458 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂ゴム複合体

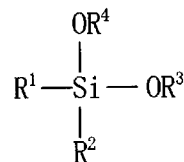
技術分野

[0001] 本発明は、樹脂ゴム複合体に関する。さらに詳しくは、ポリアミド系樹脂成形品とアクリルゴムとを接着剤を介さず直接接着させた樹脂ゴム複合体に関する。

背景技術

[0002] ポリアミド系樹脂成形品とアクリルゴムとを複合同体化する方法としては、一般的に接着剤を用いて行う方法が用いられている。しかしながら、接着剤を用いる接着方法は、工程が複雑で工程管理が煩雑となり、コスト高であるばかりではなく、有機溶剤等の環境負荷物質を大量に使用しなければならないという問題がみられる。

[0003] 特許文献 1 には、プラズマ処理、コロナ放電処理または紫外線照射処理を施したポリアミド樹脂とアルコキシシラン化合物



R¹, R² : 任意の官能性基

R³, R⁴ : 炭化水素基

を添加したゴム組成物とを、接着剤を介することなく積層し、貼り合わせた樹脂ゴム積層体が記載されている。しかしながら、アルコキシシラン化合物が添加されるゴムとしてのアクリルゴムの例示はみられない。

[0004] 接着剤を使用しないでポリアミド系樹脂成形品と他の成形材料からなる部材とを一体複合化する方法として、これらの少くとも一方を複合物の製造前に接触面にオープンエアープラズマを施し、次いでもう一方の部品を一体成形する方法が特許文献 2 に記載されている。

[0005] ここで、他の成形材料として加硫されたゴムコンパウンド、例えばアクリ

ルゴムコンパウンドが例示されているが、それは射出成形部材、押出物、圧縮部材等の成形部材または単層シート、複層シート、繊維構造物等の半製品であり、これが未加硫ゴムコンパウンドであるという記載はない。

[0006] また、特許文献3には、樹脂層とその外周に積層される外側ゴム層とを備えた燃料ホースであって、押出成形によりポリアミド系樹脂等の樹脂層を形成した後、外側ゴム層を押出成形するに先立って、樹脂層の外周面を減圧下でマイクロ波プラズマ処理することが記載されているが、外層ゴム層を押出成形するゴムとしてアクリルゴムは例示されているだけである。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平8－72203号公報
特許文献2：特開2006－205732号公報
特許文献3：特開2008－230244号公報
特許文献4：特開平11－80488号公報
特許文献5：特開平11－269336号公報
特許文献6：特開平11－92614号公報
特許文献7：特開平11－140264号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、ポリアミド系樹脂成形品とアクリルゴムとを接着剤を介さず有効に直接接着させた樹脂ゴム複合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] かかる本発明の目的は、低圧プラズマ処理されたポリアミド系樹脂成形品にアクリルゴム層を形成する多価アミン加硫系アクリルゴム組成物を、接着剤を介さずに直接加硫接着させた樹脂ゴム複合体によって達成される。

発明の効果

[0010] 本発明に係る樹脂ゴム複合体は、次のような点での特徴を有する。

(1) ポリアミド系樹脂成形品のプラズマ処理は、低圧プラズマ処理法によって行われ、これを大気圧プラズマ処理法によって行った場合には、所望の樹脂-ゴム間接着性を確保することができない。

(2) ポリアミド系樹脂の代りに、特許文献3に例示されているポリフェニレンスルフィドを用いた場合には、樹脂-アクリルゴム間の接着性を全く得ることができない。

(3) ポリアミド系樹脂成形品の表面に加硫接着されるアクリルゴムとしては、多価アミン加硫系アクリルゴムが用いられ、他の架橋性基を有するアクリルゴムであるトリアジン加硫系アクリルゴム、ジチオカルバミン酸(塩)加硫系アクリルゴム、有機アンモニウム加硫系アクリルゴム等を用いた場合には、後記接着性試験において、ある程度の接着強度はみられるものの、ゴム残率はいずれも0%である。

(4) 特許文献1では必須成分とされていたアルコキシシラン化合物は、本発明では任意成分であり、その存在または不存在によって接着性が影響されることはない。

発明を実施するための形態

[0011] 低圧プラズマ処理されるポリアミド系樹脂としては、代表的なポリアミド(PA)の種類およびモノマーとしては次のようなものが挙げられる。

種類	CH ₂ /NHCO基数	原料モノマー
46	4	テトラメチレンジアミン-アジピン酸塩
6	5	ε-カプロラクタム、ε-アミノカプロン酸
66	5	ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩
610	7	ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩
612	8	ヘキサメチレンジアミン-ドデカン二酸塩
11	10	ω-アミノウンデカン酸
12	11	ω-ラウロラクタム、ω-アミノドデカン酸

[0012] この他に、PA613、3T、PA810、PA812、PA1010、PA1012、PA1212、PAPACM12等も用いられる。これらのポリアミド系樹脂は、単独でまたは組合せて用い

られ、さらにはその目的が損なわれない範囲内において、他の樹脂、例えばポリプロピレン等とブレンドして用いることもできる。

[0013] また、これらのポリアミド系樹脂の成形品は、アクリルゴムを加硫接着して積層化し、複合化するのに可能な形状、例えば平面、曲面、凹凸面等を有する板状体、棒状体、中空体等であり、具体的な用途としてはホース、防振ゴム、空気ばね、さらには燃料案内システム、冷却流体案内システム、オイル案内システム等のエレメントなどとしても用いられる。

[0014] これらのポリアミド系樹脂成形品の外表面には、低圧プラズマ処理法が適用される。低圧プラズマ処理は、2枚の平行平板電極を備えたガラス製真空容器内で、不活性ガス雰囲気としてHeガス、Neガス、Arガス、Krガス、Xeガス、N₂ガス等の不活性ガス、好ましくはHeガス、Arガス、N₂ガスを単独でまたは混合して用い、周波数40kHz、13.56MHz等の高周波電源または周波数433MHz～2.45GHzのマイクロ波電源を使用して、圧力約10～1000Pa、出力約10～30000W、時間約0.1～60分間の条件下で行われる。

[0015] 多価アミン加硫系アクリルゴムとしては、カルボキシル基含有アクリルゴム、エポキシ基含有アクリルゴム、水酸基含有アクリルゴム、塩素基含有アクリルゴム等の多価アミンを加硫剤とするアクリルゴムが用いられるが、好ましくは脂肪族ジアミン加硫系カルボキシル基含有アクリルゴムが用いられる。

[0016] カルボキシル基含有アクリルゴムとしては、炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび炭素数2～8のアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキルアクリレートの少なくとも1種類とカルボキシル基含有不飽和化合物とを共重合させたものが用いられる。

[0017] アルキルアクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートおよびこれらに対応するメタクリレートが用いられる。一般的に、アルキル基の鎖長が長くなると耐寒性の点では有利となるが、

耐油性では不利となり、鎖長が短いとその逆の傾向がみられ、耐油性、耐寒性のバランス上からはエチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートが好んで用いられる。

[0018] また、アルコキシアルキルアクリレートとしては、例えばメトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、*n*-ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等が用いられ、好ましくは2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートが用いられる。アルコキシアルキルアクリレートとアルキルアクリレートとは、それぞれ単独でも用いられるが、好ましくは前者が60～0重量%、また後者が40～100重量%の割合で用いられ、アルコキシアルキルアクリレートを共重合させた場合には耐油性と耐寒性のバランスが良好となり、ただしこれよりも多い割合で共重合させると常態物性と耐熱性が低下する傾向がみられるようになる。

[0019] カルボキシル基含有不飽和化合物としては、マレイン酸またはフマル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル等のモノアルキルエステル、イタコン酸またはシトラコン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル等のモノアルキルエステル等が挙げられ、好ましくはマレイン酸モノ*n*-ブチルエステル、フマル酸モノエチルエステル、フマル酸モノ*n*-ブチルエステルが用いられる。これら以外にも、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸も用いられる。これらのカルボキシル基含有不飽和化合物は、カルボキシル基含有アクリルエラストマー中約0.5～10重量%、好ましくは約1～7重量%を占めるような共重合割合で用いられ、これよりも少ない共重合割合では加硫が不十分となって圧縮永久歪値が悪化し、一方これよりも共重合割合を多くするとスコーチし易くなる。なお、共重合反応は、重合転化率が90%以上となるように行われるので、仕込み各単量体重量比がほぼ生成共重合体の共重合組成重量比となる。

[0020] カルボキシル基含有アクリルエラストマー中には、さらに他の共重合可能

なエチレン性不飽和単量体、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミド、酢酸ビニル、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、エチレン、プロピレン、ピペリレン、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン等を、約50重量%以下の割合で共重合させることができる。

[0021] さらに、必要に応じて、混練加工性や押出加工性などを改善する目的で、側鎖にグリコール残基を有する多官能性(メタ)アクリレートまたはオリゴマー、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンメタクリレートアクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等をさらに共重合して用いることもできる。

[0022] エポキシ基含有ゴムとしては、カルボキシル基含有アクリルゴム中のカルボキシル基含有不飽和化合物の代りに、エポキシ基含有不飽和化合物、例えばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、脂環式エポキシ基含有(メタ)アクリレート等を、エポキシ基含有アクリルエラストマー中約0.5~10重量%、好ましくは約1~5重量%を占めるような共重合割合で共重合させたものが用いられる。

[0023] 多価アミン加硫系アクリルゴムとしては、エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム中に水酸基含有単量体等を共重合させたものも用いられる。水酸基含有ビニル単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が用いられる。これら

のビニル単量体は、架橋点形成用単量体として一般に約0.1~10重量%程度共重合反応に用いられる。ここで、(メタ)アクリレートはアクリレートまたはメタクリレートを意味する。

[0024] また、塩素基含有アクリルゴムとしては、カルボキシル基含有アクリルゴム中のカルボキシル基含有不飽和化合物の代りに、塩素基含有不飽和化合物、例えばクロロエチルビニルエーテル、クロロエチルアクリレート、ビニルベンジルクロライド、ビニルクロロアセテート、アリルクロロアセテート等を、塩素基含有アクリルゴム中約0.1~15重量%、好ましくは約0.3~5重量%を占めるような共重合割合で共重合させたものが用いられる。これらの塩素基含有不飽和化合物の内、ビニルクロロアセテート等を共重合させたものは、活性塩素基含有アクリルゴムを形成させる。

[0025] これらの多価アミン加硫系アクリルエラストマーは、多価アミン化合物加硫剤によって加硫される。多価アミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミン、そのカーバメート、ベンゾエートまたはシンナムアルデヒド付加物、ジアミノ変性シロキサン等の脂肪族ジアミン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミンまたはそのシンナムアルデヒド付加物、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、p,p'-エチレンジアニリン、m-またはp-フェレンジアミン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-(m-またはp-フェレンジイソプロピリデン)ジアニリン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェノール、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミンが挙げられ、好ましくは脂肪族ジアミンが用いられる。これらの多価アミン化合物加硫剤は、多

価アミン加硫系アクリルエラストマー100重量部当り約0.1~5重量部、好ましくは約0.2~4重量部の割合で用いられ、これよりも少ない割合で用いられると加硫が不十分となり、十分な耐圧縮永久歪特性が得られない。

[0026] これらの加硫剤と共に、多価アミン化合物加硫剤と併用される種々の加硫促進剤を用いることが好ましい。より具体的には、多価アミン化合物加硫剤と1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-7(塩)または1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノネン(塩)加硫促進剤を併用する方法、さらにこの加硫系に加えてメルカプトベンツイミダゾール類を併用する方法、芳香族ジアミン化合物加硫剤とグアニジン化合物加硫助剤を併用する方法、さらにこの加硫系にベンゾチアゾリルスルフェンアミド系化合物加硫促進剤を併用する方法などが、本出願人によって提案されている(特許文献4~7)。

[0027] 多価アミン加硫系アクリルゴムには、多価アミン化合物加硫剤、加硫促進剤に加えて、カーボンブラック、シリカ、グラファイト、クレイ、タルク等の充填剤、可塑剤、潤滑剤、加工助剤等を適宜添加して組成物を形成させる。この組成物中にはまた、前記特許文献1に記載される如きアルコキシシランを、多価アミン加硫系アクリルゴム100重量部に対し約5重量部以下、好ましくは約0.05~1重量部の割合で添加して用いることもできる。

[0028] アルコキシシラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が例示され、中でも官能基としてアミノ基を含むものが好適に用いられる。

[0029] かかるアルコキシシラン化合物を添加したあるいは添加しない組成物の調製は、密閉式混練機、ロール等を用いて混練することによって行われ、調製された組成物はそのままあるいは溶液、分散液等としてポリアミド樹脂系成形品表面に適用された後、通常のアクリルゴムの加硫条件によって加硫接着される。

実施例

[0030] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0031] 実施例 1

ポリアミド(PA66；東レ製品アミランCM3001-G30)製平板状射出成形品(25×60×2mm)を、Al製平行平板を備えたガラス製の真空容器内で、次の条件下での低圧プラズマ処理を行った。

雰囲気：Heガス

圧力：約60Pa

周波数：40kHz

出力：200W

時間：10分間

[0032] この低圧プラズマ処理ポリアミド製平板の一方の表面に、直接次の配合例のアミン加硫系アクリルゴム組成物の混練物を未加硫の状態で接合させ、180℃で8分間加圧加硫を行って、樹脂ゴム複合体を製造した。

(配合例I)

カルボキシシル基含有アクリルゴム(日本ゼオン製品AR-12)	100重量部
HAFカーボンブラック(キャボットジャパン製品)	55 //
ステアリン酸(ミヨシ油脂製品)	1 //
アルコキシシラン	0.5 //
(γ-アミノプロピルトリエトキシシラン； 東レ・ダウコーニングシリコン社製品)	
老化防止剤(CHEMTURA社製品ナウガード445)	2 //
離型剤(Schil & Seilacher製品ストラクトール)	2 //
アミン系加硫剤(ヘキサメチレンジアミンジカーバメート； ユニマテック製品ケミノックスAC-6)	0.6 //
加硫促進剤(1, 3-ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン；大内新興化学工業製品 ノクセラーDT)	2 //

[0033] 得られた樹脂ゴム複合体について、接着性評価として、ISO 813に対応する JIS K6256(2006)に準拠して、90° 剥離試験による接着強度とゴム残り面積率の測定を行った。

[0034] 実施例 2

実施例 1 において、アミン加硫系アクリルゴム組成物として、シラン化合物を含有しない配合例Iが用いられた。

[0035] 実施例 3～4

実施例 1～2 において、低圧プラズマ処理されるポリアミドとして、PA46(DSM社製スタニールTW241F6)が用いられた。

[0036] 比較例 1

実施例 2 において、低圧プラズマ処理が行われないポリアミド平板が用いられた。

[0037] 比較例 2

実施例 2 において、低圧プラズマ処理の代りに、次の条件下で行われた大気圧プラズマ処理されたポリアミド平板が用いられた。

プロセスガス：He

試験片とプラズマノズルの間隔：15mm

処理速度：100mm／秒

[0038] 比較例 3

実施例 2 において、低圧プラズマ処理されたポリアミド平板の代りに、同様に低圧プラズマ処理されたポリフェニレンスルフィド(東ソー製サスティールPPS GS-30)平板が用いられた。

[0039] 比較例 4 ～ 7

実施例 1 ～ 4 において、実施例 1 で用いられたアミン加硫系アクリルゴム組成物の代りに、次の配合例のトリアジン加硫系アクリルゴム組成物が用いられた。

(配合例II)

塩素基含有アクリルゴム(ユニマテック製品A-1095)	100重量部
HAFカーボンブラック(キャボットジャパン製品)	55 //
ステアリン酸(ミヨシ油脂製品)	1 //
アルコキシシラン	0.5 //
(前記東レ・ダウコーニングシリコーン社製品)	
老化防止剤(ナウガード445)	2 //
離型剤(ストラクトールWB212)	2 //
加硫促進剤(ステアリン酸ナトリウム；花王製品NSソープ)	3 //
トリアジン系加硫剤(2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン； ユニマテック製品ケミノックスCL-T-2)	1 //

[0040] 比較例 8 ～ 11

実施例 1 ～ 4 において、実施例 1 で用いられたアミン加硫系アクリルゴム組成物の代りに、次の配合例のジチオカルバミン酸加硫系アクリルゴム組成物が用いられた。

(配合例III)

塩素基含有アクリルゴム(ユニマテック製品A-1095)	100重量部
HAFカーボンブラック(キャボットジャパン製品)	55 //
ステアリン酸(ミヨシ油脂製品)	1 //
アルコキシシラン	0.5 //
(前記東レ・ダウコーニングシリコン社製品)	
老化防止剤(ナウガード445)	2 //
離型剤(ストラクトールWB212)	2 //
ジチオカルバミン酸系加硫剤	2 //
(ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛；大内新興化学工業製品 ノクセラーPZ)	
ジチオカルバミン酸系加硫剤	0.5 //
(ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄：大内新興化学工業製品 ノクセラーTTFE)	

[0041] 比較例 12～15

実施例 1～4 において、実施例 1 で用いられたアミン加硫系アクリルゴム組成物の代りに、次の配合例の有機アンモニウム加硫系アクリルゴム組成物が用いられた。

(配合例IV)

カルボキシル基含有アクリルゴム(日本ゼオン製品AR-12)	100重量部
HAFカーボンブラック(キャボットジャパン製品)	55 //
ステアリン酸(ミヨシ油脂製品)	1 //
アルコキシシラン	0.5 //
(前記東レ・ダウコーニングシリコン社製品)	
老化防止剤(ナウガード445)	2 //
離型剤(ストラクトールWB212)	2 //
加硫促進剤(NS ソープ)	4 //
有機アンモニウム系加硫剤	2 //
(ユニマテック製品ケミノックスACP5550)	

[0042] 以上の各実施例および比較例で得られた結果は、ポリアミドの種類、プラズマ処理の種類、配合例の種類およびアルコキシシランの有無と共に、次の表に示される。

例	ポリアミド	プラズマ		シラン 化合物	測定値	
		処理	配合例		接着強度(N/mm)	ゴム残率(%)
実施例 1	PA66	低圧	I	あり	4.7	100
" 2	PA66	低圧	I	なし	4.8	100
" 3	PA46	低圧	I	あり	4.5	100
" 4	PA46	低圧	I	なし	4.5	100
比較例 1	PA66	なし	I	なし	0.2	0
" 2	PA66	大気圧	I	なし	3.9	40
" 3	PPS	低圧	I	なし	0	0
" 4	PA66	低圧	II	あり	1.5	0
" 5	PA66	低圧	II	なし	1.3	0
" 6	PA46	低圧	II	あり	1.5	0
" 7	PA46	低圧	II	なし	1.4	0
" 8	PA66	低圧	III	あり	1.8	0
" 9	PA66	低圧	III	なし	1.9	0
" 10	PA46	低圧	III	あり	2.1	0
" 11	PA46	低圧	III	なし	1.9	0
" 12	PA66	低圧	IV	あり	1.2	0
" 13	PA66	低圧	IV	なし	1.3	0
" 14	PA46	低圧	IV	あり	1.3	0
" 15	PA46	低圧	IV	なし	1.2	0

請求の範囲

- [請求項1] 低圧プラズマ処理されたポリアミド系樹脂成形品にアクリルゴム層を形成する多価アミン加硫系アクリルゴム組成物を、接着剤を介さずに直接加硫接着させた樹脂ゴム複合体。
- [請求項2] 多価アミン加硫系アクリルゴムが加硫性基としてカルボキシル基、エポキシ基、水酸基または塩素基を有するアクリルゴムである請求項1記載の樹脂ゴム複合体。
- [請求項3] 多価アミン加硫系アクリルゴムが脂肪族ジアミン加硫系カルボキシル基含有アクリルゴムである請求項2記載の樹脂ゴム複合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B25/08(2006.01)i, C08J7/00(2006.01)i, C08L33/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B25/08, C08J7/00, C08L33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-506780 A (Elf Atochem S.A.), 23 July 1996 (23.07.1996), claims; page 3, lines 4 to 7; page 3, lines 12 to 22; page 5, lines 17 to 18; page 5, lines 23 to 25; page 8, lines 10 to 13 & US 6576342 B1 & EP 683725 A1 & WO 1995/016564 A1 & AU 1246295 A & CA 2154797 A & KR 10-0229258 B & CN 1119425 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2014 (20.01.14)

Date of mailing of the international search report
28 January, 2014 (28.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079276

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/138300 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH), 10 November 2011 (10.11.2011), claims; page 9, lines 10 to 14; page 10, lines 23 to 32; page 11, lines 1 to 14; page 11, line 32 to page 12, line 2 & JP 2013-532194 A & US 2013/0030109 A1 & EP 2566691 A1 & CA 2794605 A & CN 102858531 A & KR 10-2013-0079383 A JP 2007-270877 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; paragraphs [0008], [0023], [0027]; examples; paragraph [0058] (Family: none) JP 11-1565 A (Enichem S.p.A.), 06 January 1999 (06.01.1999), claims; paragraphs [0016], [0017], [0024], [0033], [0041], [0043], [0045] & US 5894051 A & EP 822064 A2 & IT 96501671 A & CA 2208833 A JP 59-221336 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 12 December 1984 (12.12.1984), claims; page 2, upper left column, lines 5 to 10; page 2, upper left column, line 20 to page 2, upper right column, line 1; page 2, lower left column, lines 9 to 12; page 2, lower right column, lines 7 to 17 & EP 127149 A2 JP 57-115431 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 17 July 1982 (17.07.1982), claims; page 1, lower left column, lines 10 to 16; page 2, upper left column, line 9; page 2, upper right column, lines 10 to 17; page 2, lower right column, lines 11 to 17 (Family: none) JP 8-72203 A (Bridgestone Corp.), 19 March 1996 (19.03.1996), claims; paragraphs [0020], [0029]; table 4, example (ア) comparative example (オ)/(サ), (ソ)ニツイテ対 比, example (カ) comparative example (コ)/(サ), (ソ)ニツイ テ対比 (a, o, sa, so, ka, ko: Japanese katakana) & US 5707701 A & DE 19531224 A	1-3 1-3 1-3 1-3 1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B25/08(2006.01)i, C08J7/00(2006.01)i, C08L33/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B25/08, C08J7/00, C08L33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 8-506780 A（エルフ アトケム ソシエテ アノニム） 1996.07.23, 【特許請求の範囲】、第3頁第4行－第7行、第3頁第12行－第22行、第5頁第17行－第18行、第5頁第23行－第25行、第8頁第10行－第13行 & US 6576342 B1 & EP 683725 A1 & WO 1995/016564 A1 & AU 1246295 A & CA 2154797 A & KR 10-0229258 B & CN 1119425 A	1-3
Y	WO 2011/138300 A1（EVONIK DEGUSSA GMBH）2011.11.10, クレーム、第9頁第10行－第14行、第10頁第23行－第32行、第11	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 玲奈

4 S

3 6 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	頁第1行―第14行、第11頁第32行―第12頁第2行 & JP 2013-532194 A & US 2013/0030109 A1 & EP 2566691 A1 & CA 2794605 A & CN 102858531 A & KR 10-2013-0079383 A	
Y	JP 2007-270877 A (東海ゴム工業株式会社) 2007.10.18, 【特許請求の範囲】、【0008】、【0023】、【0027】、実施例、【0058】 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 11-1565 A (エニケム ソシエタ ペル アチオニ) 1999.01.06, 【特許請求の範囲】、【0016】、【0017】、【0024】、【0033】、【0041】、【0043】、【0045】 & US 5894051 A & EP 822064 A2 & IT 96501671 A & CA 2208833 A	1-3
Y	JP 59-221336 A (出光石油化学株式会社) 1984.12.12, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第5行―第10行、第2頁左上欄第20行―第2頁右上欄第1行、第2頁左下欄第9行―第12行、第2頁右下欄第7行―第17行 & EP 127149 A2	1-3
Y	JP 57-115431 A (三菱油化株式会社) 1982.07.17, 特許請求の範囲、第1頁左下欄第10行―第16行、第2頁左上欄第9行、第2頁右上欄第10行―第17行、第2頁右下欄第11行―第17行 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 8-72203 A (株式会社ブリヂストン) 1996.03.19, 【特許請求の範囲】、【0020】、【0029】、【表4】の実施例 (ア) と比較例 (オ) の (サ) 及び (ソ) についての対比、実施例 (カ) と比較例 (コ) の (サ) 及び (ソ) についての対比 & US 5707701 A & DE 19531224 A	1-3