

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年12月21日 (21.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/145026 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/06 (2006.01) C08K 5/39 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01) C08L 9/02 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058797
- (22) 国際出願日: 2007年4月24日 (24.04.2007)
- (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2006-166795 2006年6月16日 (16.06.2006) JP
特願2006-329057 2006年12月6日 (06.12.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): NOK株式会社 (NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 東良 敏弘 (HIGASHIRA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP). 横田 敦 (YOKOTA, Atsushi) [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP). 松本 直樹 (MATSUMOTO, Naoki) [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目3-1 NOK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1-4 ミルーム白金台401 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER-METAL LAMINATE

(54) 発明の名称: ゴム金属積層体

(57) Abstract: A rubber-metal laminate obtained by forming a rubber layer on a metal sheet by using as the rubber layer forming component an NBR composition which comprises (A) 100 parts by weight of nitrile rubber, (B) 0.1 to 5 parts by weight of sulfur, and (C) 0.5 to 10 parts by weight of a sulfur-donating compound consisting of at least one member selected from among tetrabenzylthiuram disulfide, tetrakis(2-ethylhexyl)thiuram disulfide, zinc tetrabenzylthiocarbamate and 1,6-bis(N,N-dibenzylthio)carbamodithiohexane and preferably further contains (D) 3 to 100 parts by weight of silica and (E) 60 to 200 parts by weight of aluminum oxide having a mean particle size of 0.1 to 10 μm. This laminate makes it possible to form a rubber layer on a metal sheet without lowering the physical properties of a vulcanizate or the rate of vulcanization and without generating nitrosamine which is a subject substance of TRGS552, PRTR and so on, while the laminate is effectively usable as sealant.

(57) 要約: (A)ニトリルゴム100重量部に対して、(B)イオウ0.1~5重量部および(C)テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、テトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛および1,6-ビス(N,N-ジベンジルチオカルバモジチオ)ヘキサンの少なくとも一種からなるイオウ供与性化合物0.5~10重量部を含有せしめてなるNBR組成物、好ましくはさらに(D)シリカ3~100重量部および(E)平均粒径0.1~10 μmの酸化アルミニウム60~200重量部が添加されたNBR組成物をゴム層形成成分として用いて、金属板にゴム層を形成させたゴム金属積層体。このゴム金属積層体は、加硫物性や加硫速度を低下させることなくTRGS552、PRTRなどの対象物質となっているニトロソアミンを発生させずにゴム層を金属板上に形成させ、シール材として有効に使用し得る。

WO 2007/145026 A1

明 細 書

ゴム金属積層体

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム金属積層体に関する。更に詳しくは、シール材などとして有効に用いられるニトリルゴム金属積層体に関する。

背景技術

[0002] ニトリルゴム金属積層体としては、例えば特許文献1に示されるような金属板上に接着剤を介してニトリルゴムの加硫物層を積層したものなどが用いられている。

特許文献1:特開2000-6308号公報

[0003] かかるニトリルゴム層を形成するNBR組成物中には、加硫促進剤としてテトラメチルチウラムジスルフィド(大内新興化学製品ノクセラーTT)が用いられているが、これを用いた場合に発生するN-ニトロジメチルアミンをはじめ、N-ニトロジエチルアミン、N-ニトロジブチルアミン、N-ニトロソピペリジン、N-ニトロソモルフォリン、N-ニトロソメチルフェニルアミン、N-ニトロソエチルフェニルアミンは、危険物質に対して技術的な規則を定めたドイツの法律、Technische Regeln für Gefahrstoffeの条項番号552(TRGS 552)で規制対象となっているN-ニトロソアミンであり、また化学物質排出移動量届出制度(Pollutant Release and Transfer Register: PRTR)の対象物質とされており、現在は自主削減されている。

[0004] 従って、TRGS552、PRTRなどの対象物質を発生させる2-(N,N-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、

ジエチルジチオカルバミン酸テルル、トリメチルチオ尿素などを加硫促進剤として用いることなく、しかも所望の物性を有するゴムを提供可能なNBR組成物が望まれる。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、加硫物性や加硫速度を低下させることなく、TRGS552、PRTRなどの対象物質となっているニトロソアミンを発生させずにゴム層を金属板上に形成させ、シール材として有効に使用し得るニトリルゴム金属積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] かかる本発明の目的は、(A)ニトリルゴム100重量部に対して、(B)イオウ0.1～5重量部および(C)テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、テトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛および1,6-ビス(N,N-ジベンジルチオカルバモジチオ)ヘキサンの少なくとも一種からなるイオウ供与性化合物0.5～10重量部を含有せしめてなるNBR組成物、好ましくはさらに(D)シリカ3～100重量部および(E)平均粒径0.1～10 μ mの酸化アルミニウム60～200重量部が添加されたNBR組成物をゴム層形成成分として用いて、金属板にゴム層を形成させたゴム金属積層体によって達成される。

発明の効果

- [0007] 本発明のゴム金属積層体は、金属板上に積層させるゴム層を形成させるに際し、加硫物性や加硫速度を低下させることなく、TRGS552、PRTRなどの対象物質となっている各種ニトロソアミンを発生させないといった効果が奏せられる。

発明を実施するための最良の形態

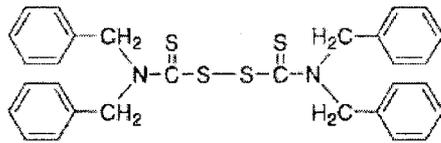
- [0008] (A)成分のニトリルゴム(NBR)としては、結合アクリロニトリル含量が18～48%、好ましくは31～42%で、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ が30～85、好ましくは40～70のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムが用いられ、実際には市販品をそのまま用いることができる。結合アクリロニトリル量がこれより少ないと、ゴム層の積層に際して用いられる接着剤との接着性が乏しくなり、一方結合アクリロニトリル量がこれより多い場合には、耐寒性が損なわれるようになる。また、ムーニー粘度がこれより小さいと、耐摩擦・

摩耗特性が乏しくなり、一方ムーニー粘度がこれより大きいと、混練加工性が損なわれるようになる。

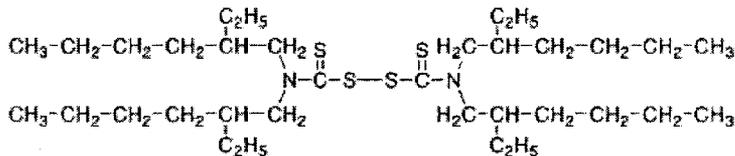
[0009] NBRの加硫は、イオウ加硫により行われるが、過酸化物加硫等任意の加硫系を組み合わせて用いることができる。(B)成分であるイオウの配合は、NBR 100重量部当たり0.1～5重量部、好ましくは1.5～3重量部の割合で用いられる。イオウがこれより少ない割合で用いられると架橋密度が下がり、耐摩耗性が悪化し、圧縮時のゴムのはみ出しが問題となり、一方これより多い割合で用いられるとゴム硬度が上がり、シール性が悪化するようになる。

[0010] (C)成分の加硫促進剤としてのイオウ供与性化合物としては、

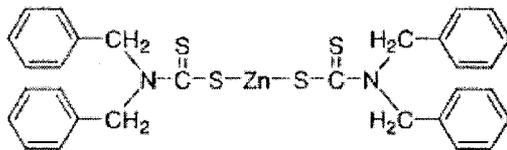
テトラベンジルチウラムジスルフィド



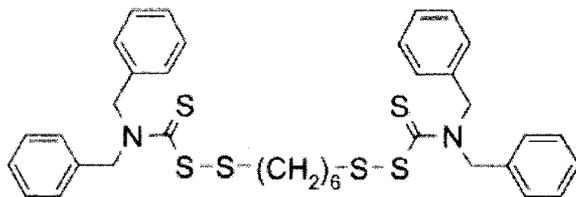
テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド



テトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛



1,6-ビス(N,N-ジベンジルチオカルバモジチオ)ヘキサン



の少なくとも一種が、NBR 100重量部に対して0.5～10重量部、好ましくは1～5重量部の割合で用いられる。加硫促進剤は、用いられる量が多いほど加硫速度が早くな

り、短時間での加硫を可能とするが、生地の保管安定性が悪化するため、ゴム糊のゲル化が早くなる。

- [0011] これら4種の加硫促進剤以外に、TRGS552の規制対象となるニトロソアミンを発生しない加硫促進剤として、例えばN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-第3ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、ヘキサメチレンテトラミン、n-ブチルアルデヒドアニリン、N,N'-ジフェニルチオ尿素、N,N'-ジエチルチオ尿素、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、ジカテコールボレートのジ-*o*-トリルグアニジン塩、1-*o*-トリルビグアニド、ブチルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールまたはその亜鉛塩など、好ましくはスルフェンアミド系加硫促進剤が、必須成分として上述した(C)成分加硫促進剤と併用して用いることができる。
- [0012] これらの加硫促進剤を併用することにより、加硫速度および架橋密度の向上を図ることができる。また、スルフェンアミド系の加硫促進剤を併用することにより、加硫速度が早すぎてゴム生地のスコーチが発生する場合には、さらにジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドや2-メルカプトベンゾチアゾールを添加することにより、架橋密度を下げることなく加硫速度を遅らせることができ、最適な加硫速度に調整することもできる。ただし、(C)成分以外の加硫促進剤のみを用いると、加硫速度が遅く、架橋密度が上がらないため、ゴム加硫物は耐摩耗性に劣り、得られるゴム加硫物ゴム層とするゴム金属積層体は、加圧時にゴムの破壊、流れが生じてしまうので、これらを単独で用いることは好ましくない。上記(C)成分と併用されるこれらの加硫促進剤は、NBR 100重量部当たり10重量部以下、好ましくは1~7重量部の割合で用いられる。
- [0013] このように、NBRに対しては加硫剤としての(B)成分および加硫促進剤としての(C)成分が必須成分として添加されるが、この他シリカ、酸化アルミニウム、活性炭酸カルシウム等の補強剤、タルク、クレー、グラファイト、けい酸カルシウム等の充填剤、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト等の受酸剤、老化防止剤、ジオクチルセバケート等の可塑剤など、ゴム工業で一般的に用いられている各種配合剤が適宜添加されて用いられる。

この内、耐摩耗性、接着剤層との接着性などの向上を目的として、好ましくはシリカおよび酸化アルミニウムが添加される。

[0014] ここで耐摩耗性のニトリルゴム(NBR)組成物としては、例えば特許文献2に、アクリロニトリル含量が20～35重量%のNBR 100重量部に対して、カーボンブラック30～100重量部およびこのカーボンブラックに対して5～150重量%の酸化クロムを含有させた往復動シール用の耐摩耗性NBR組成物が記載されている。

特許文献2:特公平6-74352号公報

[0015] しかるに、金属板上にニトリルゴムを積層したニトリルゴム金属積層体では、高温、高面圧下で使用する場合、ゴムに流れや剥離が発生するとシール性が低下する場合がある。例えば、エンジンガスケット部のように温度変化が大きくなる部分においては、その温度変化に起因してエンジンとガスケットとの接合面間のフレットングを生じ、このフレットングによって、ガスケットには大きな剪断応力が生じ、ゴム層と金属板との摩擦によってゴム層に剥離や摩耗が発生し、その結果として金属板からゴム層が剥がれてしまうといった問題がある。上記特許文献2で提案されているNBR組成物から得られる成形品についても、かかる摩擦が大きいことで、シール摺動部位ゴム部分の摩耗が大きいといった問題がみられる。

[0016] このように、ゴムの耐摩擦・摩耗性の向上を目的として、一般的にはカーボンブラックが添加されるが、上記用途においては、カーボンブラックのみの添加ではゴムの摩耗や剥がれを十分に防止することは困難である。

[0017] また、ゴム表面にポリテトラフルオロエチレンやポリエチレン樹脂などの樹脂コーティング剤を塗布して、摩擦係数を低下させ、ゴムの摩耗を低減する方法も行われている。しかるに、コーティング剤の剥離あるいは摩耗によって、ゴムが瞬時に摩耗してしまうといった不具合がみられ、そのためゴムと接着剤との接着性を高めると共に、ゴムそのものの耐摩擦・摩耗特性を向上させることも望まれている。

[0018] 以上の観点より、TRGS552、PRTRなどの対象物質となっている各種ニトロソアミンを発生させず、さらには接着剤層との高接着性および耐摩擦・摩耗特性を向上させるゴム金属積層体に用いられるNBR組成物としては、前記必須成分に加えてニトリルゴム100重量部に対して、シリカ3～100重量部および平均粒径0.1～10 μ mの酸化アル

ミニウム60~200重量部が添加されたものが用いられることが好ましい。

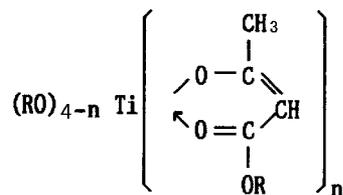
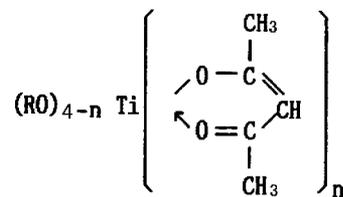
- [0019] (D)成分のシリカ(補強性シリカ)としては、ハロゲン化けい素または有機けい素化合物の熱分解法やけい砂を加熱還元し、気化したSiOを空気酸化する方法などで製造される乾式法シリカ、けい酸ナトリウムの熱分解法などで製造される湿式法シリカなどであって、非晶質シリカを用いることができ、市販品、例えば日本シリカ工業製品Nipsil LPなどがそのまま用いられる。また、その比表面積が約20~200m²/g、好ましくは約30~100m²/g程度のものが一般に用いられる。シリカは、その価格、取扱い性および耐摩耗性の良さから、一般的に用いられているカーボンブラックと比べて耐摩耗性には劣るものの、接着剤との接着性を向上させることを可能とする。
- [0020] これらのシリカは、NBR100重量部当たり約3~100重量部、好ましくは約10~80重量部の割合で用いられる。これより少ない配合割合では、目的とする接着性が得られず摩擦・摩耗時にゴムの剥離が発生するようになる。一方、これより多い割合で用いられると、ゴム硬度が非常に高くなり、またゴム弾性も失われるようになる。
- [0021] また、(E)成分の酸化アルミニウムとしては、平均粒径(レーザー回折法により測定)が0.1~10 μm、好ましくは0.5~5 μmのものが用いられる。平均粒径がこれより大きい場合には、酸化アルミニウム粒子によりゴム層部分が摩耗し、耐摩耗性が低下するようになる。酸化アルミニウムは、NBR100重量部当たり約60~200重量部、好ましくは約80~150重量部の割合で用いられる。酸化アルミニウムの使用割合がこれより少ないと、本発明の目的とする耐摩耗性、耐圧縮性の改善効果が得られず、一方これよりも多い割合で用いられると、混練加工性、常態物性が悪化するようになる。ただし、規定された範囲内では、酸化アルミニウム量が多いほど、耐摩耗性は改善される。
- [0022] 酸化アルミニウムは、ゴムに一般的に用いられる無機物である石英(モース硬度 7)、ケイ酸CaまたはAl(モース硬度 2)よりもモース硬度が9と高く、ゴムに添加した場合には高面圧下での圧縮(耐圧縮性)に強くなるので、酸化アルミニウムを配合したNBR加硫物は高温、高面圧下で圧縮した際、ゴムの流れや剥離を防止することができる。
- [0023] このようにシリカおよび平均粒径0.1~10 μmの酸化アルミニウムを配合することにより、ニトリルゴムにカーボンブラックのみを配合した場合と同程度の機械的強度(常態物性)などを示し、こうした性質を殆ど損なうことなく、その一方で耐摩耗性を向上させ

、カーボンブラックのみを添加した場合にみられる、熱などによる劣化後のゴム割れや接着剤との接着性の低下による剥離を有効に低減させるといったすぐれた効果を奏する。

- [0024] これは、充填剤として低摩擦化と接着剤との接着性向上を可能とするシリカを選択し、耐摩耗性の点では一般的に用いられているカーボンブラックよりも劣るシリカに酸化アルミニウムを添加することにより、接着性を低下させることなく耐摩耗性を向上させることを可能としている。かかるNBR組成物から得られる加硫物は、金属板の片面または両面に接着剤層およびゴム層を順次積層させたゴム金属積層体のゴム層として用いられ、ゴム層と接着剤層との接着性およびゴム層自身の耐摩耗性の両特性の両立を可能とすることができる。
- [0025] 上記NBR組成物は、混練を行わず、あるいは一部の原料のみをインタミックス、ニーダ、バンバリーミキサ等の混練機あるいはオープンロールなどを用いて混練した後、NBR組成物を沸点250℃以下の溶剤、例えばケトン類、芳香族炭化水素類またはこれらの混合溶剤などに溶解または分散させることにより、ニトリルゴムコーティング剤として調製される。かかるニトリルゴムコーティング剤は、金属板の片面または両面に、接着剤層およびゴム層を順次積層させてなるゴム金属積層体のゴム層形成に用いられる。
- [0026] 金属板としては、ステンレス鋼板、軟鋼板、亜鉛メッキ鋼板、SPCC鋼板、銅板、マグネシウム板、アルミニウム板、アルミニウムダイキャスト板等が用いられる。これらは、一般に脱脂した状態で用いられ、必要に応じて金属表面をショットブラスト、スコッチブライド、ヘアライン、ダル仕上げなどで粗面化することが行われる。また、その板厚は、シール材用途の場合にあっては、一般に約0.1～1mm程度のものが用いられる。
- [0027] これらの金属板上には、好ましくはプライマー層が形成される。プライマー層は、ゴム金属積層体のゴム接着にかかる耐熱性および耐水性の大幅な向上が望めるものであり、特にゴム金属積層体をシール材として使用する場合にはそれを形成させることが望ましい。
- [0028] プライマー層としては、リン酸亜鉛皮膜、リン酸鉄皮膜、塗布型クロメート皮膜、バナジウム、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン、亜鉛、セリウ

ム等の金属の化合物、特にこれら金属の酸化物等の無機系被膜、シラン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン等の有機系被膜など、一般に市販されている薬液あるいは公知技術をそのまま用いることができるが、好ましくは少なくとも1個以上のキレート環とアルコキシ基を有する有機金属化合物を含んだプライマー層や、さらにこれに金属酸化物またはシリカを添加したプライマー層、さらに好ましくはこれらのプライマー層形成成分にアミノ基含有アルコキシシランとビニル基含有アルコキシシランとの加水分解縮合生成物を加えたプライマー層が用いられる。この加水分解縮合生成物は、単独でも用いられる。

[0029] 有機金属化合物としては、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウム-モノ-アセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセテート)等の有機アルミニウム化合物、イソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、1,3-プロパンジオキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシチタンビス(アセチルアセトネート)、チタンテトラ(アセチルアセトネート)等の有機チタン化合物、ジ_n-ブトキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジ_n-ブトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)等の有機ジルコニウム化合物などが挙げられ、好ましくは一般式



R: CH₃、C₂H₅、n-C₃H₇、i-C₃H₇、n-C₄H₉、i-C₄H₉などの低級アルキル基

n: 1~4の整数

で表されるキレート環およびアルコキシ基から構成される有機チタン化合物が用いら

れる。

- [0030] プライマー層中にシリカと同様に添加される金属酸化物としては、アルミナ、酸化チタン、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等が用いられる。金属酸化物は、上記有機金属化合物に対して、重量比で0.9以下、好ましくは0.45以下の割合で用いられる。金属酸化物量がこれより多く用いられると、プライマー成分中の金属酸化物の混合が難しくなり好ましくない。
- [0031] 加水分解縮合生成物を形成させるアミノ基含有アルコキシシランとしては、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノメチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが用いられる。ビニル基含有アルコキシシランとしては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シランなどが用いられる。これらのアルコキシシランは、アミノ基含有アルコキシシランと水とを混合し、酸性側にpHを調製した後、40~60°Cに保ち、攪拌しながらビニル基含有アルコキシシランを添加することで、加水分解反応を行うと同時に、重縮合反応によって加水分解縮合物を生成する。ここで、ビニル基含有アルコキシシランは、アミノ基含有アルコキシシラン100重量部に対して、25~400重量部、好ましくは50~150重量部で混合される。得られた加水分解縮合物は、上記有機金属化合物に対して、重量比で3以下、好ましくは1.5以下の割合で用いられる。加水分解縮合物量がこれより多い場合には、接着剤との相性が悪くなり、接着性の低下をもたらすようになる。
- [0032] 以上の各成分よりなるプライマーは、その固形分濃度が約0.2~5重量%となるように有機溶剤、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類等の溶液として調製される。かかる有機溶剤溶液は、液安定性が保たれる限りにおいて、そこに20重量%以下の水を混合させることができる。
- [0033] 得られたプライマー溶液は、金属板上にスプレー、浸せき、刷毛、ロールコート等を用いて、約50~200mg/m²量の目付量で塗布され、室温または温風にて乾燥させた後、約100~250°C、約0.5~20分間焼付処理され、プライマー層が形成される。
- [0034] また、接着剤としては、シラン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタンなど各

種樹脂被膜として一般に市販されている接着剤をそのまま使用することができるが、好ましくはノボラック型フェノール樹脂およびレゾール型フェノール樹脂の2種類のフェノール樹脂と未加硫NBRからなる接着剤が使用できる。

- [0035] ノボラック型フェノール樹脂としては、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、p-第3ブチルフェノールなどフェノール水酸基に対してo-位および／またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類またはそれらの混合物とホルムアルデヒドとを、シュウ酸、塩酸、マレイン酸などの酸触媒の存在下において縮合反応させることによって得られる融点80～150℃の樹脂、好ましくはm-クレゾールとホルムアルデヒドから製造された融点120℃以上のものが使用される。
- [0036] レゾール型フェノール樹脂としては、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、p-第3ブチルフェノールなどフェノール水酸基に対してo-位および／またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類またはそれらの混合物とホルムアルデヒドとを、アンモニア、アルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウムなどのアルカリ触媒の存在下において縮合反応させることによって得られるものが使用される。
- [0037] 未加硫のNBRとしては、市販品である極高ニトリル含量(ニトリル含量43%以上)、高ニトリル含量(同36～42%)、中高ニトリル含量(同31～35%)、中ニトリル含量(同25～30%)および低ニトリル含量(同24%以下)の各種NBRをそのまま用いることができるが、好ましくはゴム層形成に用いられたものと同じものが用いられる。
- [0038] これらの各成分を含有する接着剤は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などの有機溶剤単独またはこれらの混合溶剤に溶解され、溶液状として使用される。
- [0039] 好ましい接着剤を形成する以上の各成分は、ノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して、レゾール型フェノール樹脂10～1000重量部、好ましくは60～400重量部および未加硫NBR30～3000重量部、好ましくは60～900重量部の割合でそれぞれ用いられる。これらの各成分は、成分合計濃度が約3～10重量%になるように有機溶剤を加え、混合、攪拌することにより加硫性接着剤として調製される。レゾール型フェノール樹脂がこれより多く用いられると、高ニトリルゴム材料の接着性が低下し、一方

これより少ない場合には金属面との接着性低下が起こるようになり好ましくない。また、未加硫NBRがこれより多く用いられると、金属面との接着性が低下するほか、粘度上昇が大きく、塗布作業に支障をきたすようになる。一方、これより少ない場合には、接着対象であるニトリルゴムとの相溶性が低下し、接着不良となる。これらの各成分を用いての接着剤の調製は、各成分の所定量をそれぞれ有機溶剤中に溶解し、混合、攪拌することにより行われる。

[0040] 金属板上への接着剤層の形成は、好ましくはプライマー層を形成させた金属板上に、上記接着剤溶液を塗布し、室温下で風乾させた後、約100～250℃で約5～30分間程度の乾燥を行うことにより行われる。

[0041] 接着剤層としては、一層の構成のみならず多層構成とすることもできる。例えば、プライマー層上には有機金属化合物を含むフェノール系の接着剤層を形成し、さらにその上には上記ニトリルゴム組成物を含むフェノール系接着剤層を設けて接着剤を多段塗布した上で、ゴム層を形成させたものが挙げられる。このような構成とすることにより、接着剤層の塗布工程は増加するものの、プライマー層およびゴム層の接着性をより強固なものとするのが可能となる。

[0042] 接着剤層上には、前記ニトリルゴムコーティング剤が約10～200 μ m程度の厚みとなるように塗布され、約160～250℃で約0.5～30分間程度加硫が行われる。得られたゴム金属積層体には、ゴムの粘着防止を目的として、樹脂系、グラファイト系などのコーティング剤をゴム層上に塗布することもできる。

実施例

[0043] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0044] 実施例1

| | |
|---|--------|
| NBR(日本ゼオン製品1041 ; ニトリル含量41%) | 100重量部 |
| 酸化亜鉛 | 15 // |
| ステアリン酸 | 2 // |
| HAFカーボンブラック | 45 // |
| FEFカーボンブラック | 20 // |
| 老化防止剤(大内新興化学製品Nocrac 3C) | 1 // |
| イオウ | 1.2 // |
| ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド(大内新興化学製品ノクセラ-DM) | 2 // |
| N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (同社製品ノクセラ-CZ) | 2 // |
| テトラベンジルチウラムジスルフィド(同社製品ノクセラ-TBZTD) | 1 // |

以上の各配合成分をニーダおよびオープンロールで混練し、混練物について加硫速度の測定が行われた。加硫速度は、JIS K6300-2に準拠し、東洋精機製品ロータレスレオメーターを用いて180℃の加硫速度を測定し、加硫曲線から最低トルクMLおよび最高トルクMHの差ME(MH-ML)を求め、MEの50%加硫時間tc(50)を指標とした。

[0045] また、混練物について180℃、6分間のプレス加硫を行ない、250×120×2mmおよび10×10×0.5mmのテストピースを作製し、下記方法により硬さおよびN-ニトロソアミン量の測定が行われた。

硬さ: JIS K6253に準拠し、250×120×2mmのテストピースについてタイプA デュロメーターで測定

N-ニトロソアミン量: 10×10×0.5mmのテストピースを12日間窒素ガスを充填させた密閉容器に保管し、この間ゴムシートから放出されるTRGS552で規制対象とされているN-ニトロソジメチルアミンガス、N-ニトロソジエチルアミンガス、N-ニトロソジブチルアミンガス、N-ニトロソピペリジンガス、N-ニトロソモルフォリンガス、N-ニトロソメチルフェニルアミンガス、N-ニトロソエチルフェニルアミンガスを吸着剤に吸着させ、その量をガスクロマトグラフィーで測定

[0046] [ゴム金属積層体の作製]

アルカリ脱脂した厚さ0.2mmのステンレス鋼板(日新製鋼製品SUS301)の表面に、チタンテトラ(アセチルアセトネート)1.0重量部、アルコキシシラン加水分解縮合物2.5重量部、水10.0重量部およびメタノール86.5重量部よりなるシラン系プライマーを用いて、プライマー層が形成された。なお、ここで用いられたアルコキシシラン加水分解縮合物は、次のようにして製造された。

[0047] 攪拌機、加温ジャケットおよび滴下ロートを備えたフラスコに、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン40重量部および水20重量部を仕込み、pHが4~5になるように酢酸を加えて調整し、数分間攪拌した。さらに攪拌を続けながら、ビニルトリエトキシシラン40重量部を滴下ロートを使って徐々に滴下した。滴下終了後、約60°Cの温度で5時間加熱還流を行い、室温迄冷却してアルコキシシラン加水分解縮合物を得た。

[0048] このプライマー層上に、メチルエチルケトン90重量部に未加硫NBR(日本合成ゴム製品N-237;中高ニトリル)2重量部を添加した後、レゾール型フェノール樹脂(ロードフアーイースト社製品ケムロックTS1677)5重量部および塩素化ポリエチレン(ダイソー製品SE-200Z)3重量部を添加して調製した接着剤組成物を塗布し、厚さ約2 μ mで接着剤層を形成させた後、前記NBR組成物を、固形分濃度25重量%となるようにトルエン:メチルエチルケトン(重量比9:1)混合溶剤に溶解したものを、20 μ mの厚みとなるように塗布した後、230°C、3分間の加硫を行い、形成された加硫ゴム層表面には、その粘着防止を目的としてポリブタジエン樹脂バインダーを添加したポリエチレン樹脂のトルエン分散液を塗布し、230°C、5分間の空気加熱による加熱処理を行い、厚さ5 μ mの粘着防止層を形成させて、ゴム金属積層体を作製した。

[0049] 得られたゴム金属積層体について、下記方法により圧縮試験が行われた。

圧縮試験:ゴム金属積層体のゴム面に、ステンレス鋼製凸状体を120°C、1トン/cm²

、5分間の条件で圧縮した際のゴムの状態を、目視により次の5段階で評価

5:金属の露出がなく、ゴム流れも殆どみられない

4:金属の露出がなく、ゴム流れ小

3:ゴム流れが少なからず生じているが、金属露出には至っていない

状態

2: ゴム流れは大きい、金属の露出は小

1: ゴム流れ、金属の露出ともに大

[0050] 実施例2

実施例1において、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドが用いられなかった。

[0051] 実施例3

実施例1において、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドが用いられなかった。

[0052] 実施例4

実施例1において、テトラベンジルチウラムジスルフィドの代わりにテトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド(大内新興化学製品ノクセラーTOT-N)3重量部が用いられた。

[0053] 実施例5

実施例1において、さらにテトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(大内新興化学製品ノクセラーZTC)3重量部が用いられた。

[0054] 比較例1

実施例1において、加硫促進剤としてジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド(ノクセラーDM)0.5重量部およびテトラメチルチウラムモノスルフィド(大内新興化学製品ノクセラーTS)2.2重量部が用いられた。

[0055] 比較例2

実施例1において、加硫促進剤としてN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(ノクセラーCZ)2.5重量部およびテトラメチルチウラムジスルフィド(大内新興化学製品ノクセラーTT)2重量部が用いられた。

[0056] 比較例3

実施例1において、加硫促進剤としてジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド(ノクセラーDM)0.5重量部およびテトラメチルチウラムジスルフィド(ノクセラーTT)2重量部が用いられた。

[0057] 比較例4

実施例1において、テトラベンジルチウラムジスルフィドが用いられなかった。

[0058] 比較例5

実施例1において、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドおよびテトラベンジルチウラムジスルフィドが用いられなかった。

[0059] 以上の各実施例および比較例で得られた測定結果は、次の表1に示される。

表1

| | tc(50) (秒) | 硬さ | N-ニトロソアミン量 ($\mu\text{g}/1\text{kg}$ 加硫ゴム) | 圧縮試験 |
|-------|---------------|----|--|------|
| 実施例 1 | 55 | 85 | 検出されず | 5 |
| " 2 | 60 | 85 | 検出されず | 5 |
| " 3 | 40 | 83 | 検出されず | 5 |
| " 4 | 50 | 85 | 検出されず | 5 |
| " 5 | 52 | 87 | 検出されず | 5 |
| 比較例 1 | 25 | 87 | 2.1 | 5 |
| " 2 | 35 | 84 | 1.8 | 5 |
| " 3 | 40 | 87 | 1.5 | 5 |
| " 4 | 60 | 80 | 検出されず | 3 |
| " 5 | 90 | 82 | 検出されず | 3 |

[0060] 実施例6

| | |
|---|--------|
| NBR (JSR製品N235S ; ニトリル含量36%) | 100重量部 |
| シリカ (日本シリカ製品ニップシールLP) | 20 " |
| 酸化アルミニウム (日本軽金属製品A32 : 平均粒径1 μm) | 80 " |
| 酸化亜鉛 | 5 " |
| ステアリン酸 | 1.5 " |
| FEFカーボンブラック | 70 " |
| 老化防止剤 (大内新興化学製品Nocrac 224) | 2 " |
| イオウ | 2 " |
| ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド (ノクセラ-DM) | 2 " |
| N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (ノクセラ-CZ) | 2 " |
| テトラベンジルチウラムジスルフィド (ノクセラ-TBZTD) | 1 " |

以上の各配合成分をニーダおよびオープンロールで混練し、実施例1と同様に加硫速度の測定が行われた。

[0061] また、混練物について170℃、20分間のプレス加硫を行ない、実施例1と同様に硬さおよびN-ニトロソアミン量の測定が行われ、さらに直径120mm、厚さ2mmの円盤状シートの中心に直径6.5mmの孔を設けたテストピースを作製し、下記方法によりテーパー摩耗試験が行われた。

テーパー摩耗: JIS K6264に準拠し、摩耗容積を測定

摩耗容積0.2ml未満を○、0.2~0.5mlを△、0.5~0.7mlを×として

評価

[0062] さらに実施例1と同様にゴム金属積層体を作成し、これについて下記方法により摩擦・摩耗試験および圧縮試験が行われた。

摩擦・摩耗試験: ASTM D1894に対応するJIS K7125、P8147に準じ、新東科学製品

表面性試験機を用いて、相手材として直径10mmの硬質クロムめっ

き鋼球製摩擦子を用い、移動速度400mm/分、往復動移動幅30mm

、温度 室温、荷重2kgの条件下における往復動試験により評価を行

い、ゴムが摩耗して接着層が露出するまでの回数を測定

圧縮試験: ゴム金属積層体のゴム面に、ステンレス鋼製凸状体を150℃、3トン/cm²

、5分間の条件で圧縮した際のゴムの状態を、実施例1と同様に5段階で評価

[0063] 実施例7

実施例6において、酸化アルミニウム量が120重量部に、またFEFカーボンブラック量が40重量部にそれぞれ変更されて用いられた。

[0064] 実施例8

実施例6において、酸化アルミニウム量が120重量部に、シリカ量が60重量部に、またFEFカーボンブラック量が5重量部にそれぞれ変更されて用いられた。

[0065] 実施例9

実施例6において、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドが用いられなかった。

[0066] 実施例10

実施例6において、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドが用いられなかった。

[0067] 実施例11

実施例6において、テトラベンジルチウラムジスルフィドの代わりにテトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド(ノクセラーTOT-N)3重量部が用いられた。

[0068] 実施例12

実施例6において、さらにテトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(ノクセラーZTC)3重量部が用いられた。

[0069] 比較例6

実施例6において、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドおよびテトラベンジルチウラムジスルフィドの代わりにテトラメチルチウラムジスルフィド(ノクセラーTT)2重量部が用いられた。

[0070] 比較例7

実施例6において、シリカおよび酸化アルミニウムが用いられず、またFEFカーボンブラック量が120重量部に変更され、さらにジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドおよびテトラベンジルチウラムジスルフィドの代わりにテトラメチルチウラムジスルフィド(ノクセラーTT)2重量部が用いられた。

[0071] 比較例8

実施例6において、テトラベンジルチウラムジスルフィドが用いられなかった。

[0072] 参考例1

実施例6において、酸化アルミニウム量が50重量部に変更されて用いられた。

[0073] 参考例2

実施例7において、酸化アルミニウムの代わりに炭酸カルシウムが同量用いられた。

[0074] 以上の各実施例および比較例で得られた結果は、次の表に示される。

表2

| | tc(50) (秒) | 硬さ | テーバー摩耗 | N-ニトロソアミン量 ($\mu\text{g}/1\text{kg}$ 加硫ゴム) | 摩擦摩耗試験 (回) | 圧縮試験 |
|-------|---------------|----|--------|--|---------------|------|
| 実施例6 | 55 | 85 | ○ | 検出されず | 1500 | 5 |
| " 7 | 50 | 85 | ○ | 検出されず | 2200 | 5 |
| " 8 | 48 | 90 | ○ | 検出されず | 2100 | 5 |
| " 9 | 60 | 87 | ○ | 検出されず | 1700 | 5 |
| " 10 | 40 | 84 | ○ | 検出されず | 1300 | 4 |
| " 11 | 56 | 86 | ○ | 検出されず | 1700 | 5 |
| " 12 | 45 | 89 | ○ | 検出されず | 2000 | 5 |
| 比較例6 | 53 | 85 | ○ | 1.8 | 1500 | 5 |
| " 7 | 60 | 90 | △ | 2.1 | 900 | 4 |
| " 8 | 70 | 82 | × | 検出されず | 800 | 3 |
| 参考例1 | 57 | 83 | △ | 検出されず | 400 | 3 |
| " 2 | 65 | 90 | × | 検出されず | 700 | 2 |

産業上の利用可能性

[0075] 本発明に係るゴム金属積層体は、エンジンヘッドガスケットなどとして好適に用いられる。さらに、ゴム層の形成材料としてシリカおよび平均粒径 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを配合したNBR組成物を用いた場合には、例えばショックアブソーバ用などの往復動摺動シール材料として好適に用いられる。

請求の範囲

- [1] (A)ニトリルゴム100重量部に対して、(B)イオウ0.1～5重量部および(C)テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、テトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛および1,6-ビス(N,N-ジベンジルチオカルバモジチオ)ヘキサンの少なくとも一種からなるイオウ供与性化合物0.5～10重量部を含有せしめてなるNBR組成物をゴム層形成成分として用いて、金属板にゴム層を形成させたゴム金属積層体。
- [2] さらに(D)シリカ3～100重量部および(E)平均粒径0.1～10 μ mの酸化アルミニウム60～200重量部が添加されたNBR組成物が用いられた請求項1記載のゴム金属積層体。
- [3] TRGS552の規制対象となるニトロソアミンを発生させない、(C)成分以外の加硫促進剤10重量部以下を(C)成分と共に併用したNBR組成物が用いられた請求項1記載のゴム金属積層体。
- [4] TRGS552の規制対象となるニトロソアミンを発生させない、(C)成分以外の加硫促進剤10重量部以下を(C)成分と共に併用したNBR組成物が用いられた請求項2記載のゴム金属積層体。
- [5] シール材として用いられる請求項1記載のゴム金属積層体。
- [6] シール材として用いられる請求項2記載のゴム金属積層体。
- [7] シール材として用いられる請求項3記載のゴム金属積層体。

補正書の請求の範囲

[2007年9月24日 (24. 09. 2007) 国際事務局受理]

- [1] (補正後)
(A)ニトリルゴム100重量部に対して、(B)イオウ0.1～5重量部および(C)テトラベンジ
ルチウラムジスルフィド、テトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛および1,6-ビス(N,N-
ジベンジルチオカルバモジチオ)ヘキサンの少なくとも一種からなるイオウ供与性化
合物0.5～10重量部を含有せしめてなるNBR組成物をゴム層形成成分として用いて、
金属板にゴム層を形成させたゴム金属積層体。
- [2] さらに(D)シリカ3～100重量部および(E)平均粒径0.1～10 μ mの酸化アルミニウム60
～200重量部が添加されたNBR組成物が用いられた請求項1記載のゴム金属積層体
。
- [3] TRGS552の規制対象となるニトロソアミンを発生させない、(C)成分以外の加硫促進
剤10重量部以下を(C)成分と共に併用したNBR組成物が用いられた請求項1記載の
ゴム金属積層体。
- [4] TRGS552の規制対象となるニトロソアミンを発生させない、(C)成分以外の加硫促進
剤10重量部以下を(C)成分と共に併用したNBR組成物が用いられた請求項2記載の
ゴム金属積層体。
- [5] シール材として用いられる請求項1記載のゴム金属積層体。
- [6] シール材として用いられる請求項2記載のゴム金属積層体。
- [7] シール材として用いられる請求項3記載のゴム金属積層体。
- [8] (補正後)
シール材として用いられる請求項4記載のゴム金属積層体。

条約第19条(1)に基づく説明書

特許請求の範囲第1項において、文献1に加硫促進剤として記載されている「テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド」を削除する補正を行った。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058797

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|-----------|---|--|---------------------------|--|---|-----------|--|---|--|---|--|--|--|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B15/06(2006.01)i, C08K3/06(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/39(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C09K3/10(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) B32B15/06, C08K3/06, C08K3/22, C08K5/39, C08L9/02, C09K3/10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2007</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2007</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2007</td> </tr> </table> | | | Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2007 | Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 | | | | | | | | | | |
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2007 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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. | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X Y | JP 11-34218 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Claims; Par. No. [0017] (Family: none) | 1, 3 1-7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2002-293998 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. Nos. [0011], [0015] (Family: none) | 1-7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 6-25308 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 01 February, 1994 (01.02.94), Claims; Par. No. [0013] & EP 564966 A2 & US 5616279 A & US 5736615 A | 1-7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td></td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td></td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td></td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td></td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table> | | | * Special categories of cited documents: | | "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 | "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | | "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 | "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | | "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 | "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) | | "&" document member of the same patent family | "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 | | |
| * Special categories of cited documents: | | "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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | | "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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | | "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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| "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) | | "&" document member of the same patent family | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| "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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 25 July, 2007 (25.07.07) | Date of mailing of the international search report 07 August, 2007 (07.08.07) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Facsimile No. | Telephone No. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058797

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2002-265683 A (The Fujikura Rubber Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims; Par. Nos. [0010] to [0014] (Family: none) | 1-7 |
| Y | JP 2004-240402 A (Canon Inc.), 26 August, 2004 (26.08.04), Claims; Par. Nos. [0056] to [0059] & US 2004/0142179 A1 | 1-7 |
| Y | JP 56-135533 A (Dainichi-Nippon Cables, Ltd.), 23 October, 1981 (23.10.81), Claims; page 2, upper column, lower column (Family: none) | 2,4,6 |
| Y | JP 6-74352 B2 (Arai Seisakusho Co., Ltd., Showa Corp.), 21 September, 1994 (21.09.94), Claims; Fig. 1 (Family: none) | 5-7 |

| | | | | | | | | | |
|---|--|--|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B15/06(2006.01)i, C08K3/06(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/39(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C09K3/10(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 (IPC)) Int.Cl. B32B15/06, C08K3/06, C08K3/22, C08K5/39, C08L9/02, C09K3/10 | | | | | | | | | |
| 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table> | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2007年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2007年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2007年 |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2007年 | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2007年 | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2007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 請求の範囲の番号 | | | | | | | |
| X Y | JP 11-34218 A(バンドー化学株式会社)1999.02.09 特許請求の範囲、段落【0017】 (ファミリーなし) | 1,3 1-7 | | | | | | | |
| Y | JP 2002-293998 A(東洋ゴム工業株式会社)2002.10.09 特許請求の範囲、段落【0011】、【0015】 (ファミリーなし) | 1-7 | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 | | <input type="checkbox"/> 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 25.07.2007 | 国際調査報告の発送日 07.08.2007 | | | | | | | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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 健史 電話番号 03-3581-1101 内線 3474 | 4S 8933 | | | | | | | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 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 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 6-25308 A(ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー)1994. 02. 01 特許請求の範囲、段落【0013】 & EP 564966 A2 & US 5616279 A & US 5736615 A | 1-7 |
| Y | JP 2002-265683 A(藤倉ゴム工業株式会社)2002. 09. 18 特許請求の範囲、段落【0010】～【0014】 (ファミリーなし) | 1-7 |
| Y | JP 2004-240402 A(キャノン株式会社)2004. 08. 26 特許請求の範囲、段落【0056】～【0059】 & US 2004/0142179 A1 | 1-7 |
| Y | JP 56-135533 A(大日本電線株式会社)1981. 10. 23 特許請求の範囲、2頁上欄、2頁下欄 (ファミリーなし) | 2, 4, 6 |
| Y | JP 6-74352 B2(株式会社荒井製作所、株式会社ショーワ)1994. 09. 21 特許請求の範囲、図1 (ファミリーなし) | 5-7 |