

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3734261号

(P3734261)

(45) 発行日 平成18年1月11日(2006.1.11)

(24) 登録日 平成17年10月28日(2005.10.28)

(51) Int. Cl. F I  
**C09J 123/34 (2006.01)** C O 9 J 123/34  
**C09J 161/00 (2006.01)** C O 9 J 161/00

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平5-510936	(73) 特許権者	ロード コーポレーション
(86) (22) 出願日	平成4年11月25日(1992.11.25)		アメリカ合衆国ペンシルバニア州1651
(65) 公表番号	特表平7-502064		4-0038、エリー、ウエスト グラン
(43) 公表日	平成7年3月2日(1995.3.2)		ドビュー プールバード 2000
(86) 国際出願番号	PCT/US1992/010248	(74) 代理人	弁理士 ウォーレン・ジー・シミオール
(87) 国際公開番号	W01993/012189		モウレイ、ダグラス エッチ
(87) 国際公開日	平成5年6月24日(1993.6.24)	(72) 発明者	アメリカ合衆国ペンシルバニア州1634
審査請求日	平成11年11月8日(1999.11.8)		1、エリー、パラレル ストリート 22
審査番号	不服2003-24652(P2003-24652/J1)		9
審査請求日	平成15年12月19日(2003.12.19)		
(31) 優先権主張番号	805,396		
(32) 優先日	平成3年12月10日(1991.12.10)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロロスルホン化ポリエチレンを基材とした水性接着剤

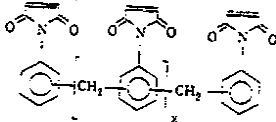
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記の成分から成ることを特徴とする水性接着剤組成物：

分子量が60,000～120,000、塩素含量が25～45%、そして硫黄含量が1.0～1.5%のクロロスルホン化ポリエチレンのラテックス10～50重量%；

次式（式中のXは1～100である）によって特徴づけられるポリマレイミド化合物2～50重量%；



ニトロソ化合物10～60重量%；および

亜鉛、カドミウム、マグネシウム、鉛及びジルコニウムの酸化物から成る群から選択される金属酸化物5～60%。

## 【請求項2】

前記ニトロソ化合物は、m-ジニトロソベンゼン、p-ジニトロソベンゼン、m-ジニトロソナフタレン、p-ジニトロソナフタレン、2,5-ジニトロソ-p-シメン、2-メチル-1,4-ジニトロソベンゼン、2-メチル-5-クロロ-1,4-ジニトロソベンゼン、2-フルオロ-1,4-ジニトロソベンゼン、2-メトキシ-1,3-ジニトロソベンゼン、5-クロロ-1,3-ジニトロソベンゼン、2-ベンジル-1,4-ジニトロソベンゼン、2-シクロヘキシル-1

、4-ジニトロソベンゼンおよびそれらの混合物から成る群から選択する前記請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

前記ニトロソ化合物が、m-ジニトロソベンゼン又はp-ジニトロソベンゼンである請求項2に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

クロロスルホン化ポリエチレンのラテックス25~35重量%、ニトロソ化合物30~40重量%、ポリマレイミド化合物5~15重量%、および酸化亜鉛15~25重量%から成ることを特徴とする前記請求項のいずれか1項に記載の水性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

技術分野

この発明は、鉄および非鉄金属の表面へ種々の支持体を接着させることに関し、特にクロロスルホン化ポリエチレン・ラテックスおよびポリマレイミド化合物を基材とした一液型の水性接着剤組成物に関する。

背景技術

接着条件の要求の増大に歩調を合せ、多数の環境規制に対応する努力において、接着剤の分野での研究の多くは最近、揮発性溶媒の使用を回避するために水性混合物として塗布することができる強固な接着剤の開発に向けられている。これらの研究努力の成果は最近発行された米国特許第4,988,753号および第5,036,122号に見ることができる。米国特許第4,988,753号は、加硫条件下で金属および非金属基体へ天然および合成エラストマーを接着させる水性分散液を記載している。その接着剤組成物は、クロロスルホン化ポリエチレンと塩化ビニル/塩化ビニリデン/アクリル酸共重合体の混合物、有機ポリニトロソ化合物、およびジアリル化合物およびフエニレンビス-マレイン酸イミドから選択した共反応性化合物を含有する。該接着剤組成物は、任意に他の添加物、例えば金属酸化物、鉛塩類および過酸化物を含むことができる。

弾性材料を金属へ接着させるのに利用された従来の接着剤も接着プロセスにおいて利用される成形装置で受ける高温条件をしばしば受けやすい。接着剤を塗工した金属部品を配置、支持する成形装置は、典型的に融解弾性材料を金属部品へ塗布する前に予熱又は予備ベークされる。この予備ベークは、しばしば金属表面へ塗布した接着剤組成物の接着性能を妨害する。

環境に安全な成分を利用して多種類の支持体へ強固な接着層を提供する一液型の水性接着剤組成物が必要である。

発明の開示

本発明は、環境に安全な方法で塗布して種々の支持体へ強固な接着層を提供することができる一液型の水性接着剤組成物である。本発明の接着剤組成物は、クロロスルホン化ポリエチレンのラテックス、ポリマレイミド化合物、ニトロソ化合物および金属酸化物から成る。このユニークな成分の組合せにより、プライマー成分のようなさらに別の接着剤成分を必要とすることなく利用することができる接着剤組成物が得られることが発見された。該接着剤はプリベーク条件および不利な環境に対して異常に高い耐性を示し、かつ種々の支持体を効果的に接着する性能を有する。

発明を実施するための最良の形態

本発明のクロロスルホン化ポリエチレンのラテックスは市販されており、技術的に周知の方法によって、例えばポリエチレンを四塩化炭素に溶解させ、得られた溶液を高温高圧下で塩素ガスと二酸化硫黄ガスの混合体にかけることによって調製することができる。次にその四塩化炭素を除去してクロロスルホン化ポリエチレンの粉末を生成する。本発明のクロロスルホン化ポリエチレンのラテックスも市販されており、技術的に周知の方法、例えばクロロスルホン化ポリエチレンを溶媒に溶解させて得られた溶液に界面活性剤を添加することによって製造することができる。次にその溶液に高せん断下で水を添加して重合体を乳化させる。次に溶媒を除去して、全固体含量が約10~60、望ましくは25~50重量%のラテックスが得られる。

10

20

30

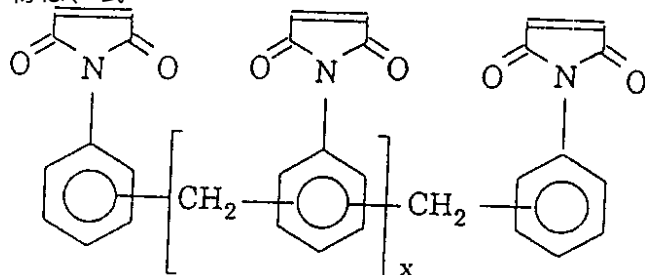
40

50

本発明のクロロスルホン化ポリエチレン・ラテックスは、典型的に約50,000~150,000、望ましくは約60,000~120,000の範囲内の分子量を有する。そのクロロスルホン化ポリエチレンの塩素含量は典型的に約20~50、望ましくは約25~45%であるが、硫黄含量は典型的に約0.5~2、望ましくは約1.0~1.5%である。

クロロスルホン化ポリエチレン・ラテックスは、典型的に本発明の必須成分の約10~50、望ましくは約25~35重量%の量で使用される。ここでの「必須成分」とは、クロロスルホン化ポリエチレン・ラテックス、ポリマレイミド化合物、ニトロソ化合物および金属酸化物を意味する。

本発明のポリマレイミド化合物は脂肪族又は芳香族ポリマレイミドであって、少なくとも2個のマレイミド基を含有する。約1~100個の芳香核を有しマレイミド基が各隣接芳香環へ直接結合している芳香族マレイミドが望ましい。特に望ましいポリマレイミド化合物は、式



(式中のxは約1~100である)を有する。かかるポリマレイドは普通商業材料であって、種々の会社によって種々の商品名、例えば三井東圧フラインケミカルズ社のB M I - M - 20ポリマレイミドで販売されている。

そのポリマレイミド化合物は、典型的に本発明では必須成分の約2~50、望ましくは約5~15重量%の量で使用される。

本発明のニトロソ化合物は、非隣接環の炭素原子へ直結した少なくとも2個のニトロソ基を有するベンゼン、ナフタリン、アントラセン、ピフェニル、等のような芳香族炭化水素にすることができる。さらに詳しくは、該ニトロソ化合物は、1~3個の芳香核を有し、縮合芳香核を有し、非隣接核の炭素原子へ直結した2~6個のニトロソ基を有する芳香族化合物として記載される。望ましいニトロソ化合物はジニトロソ芳香族化合物、特にメタ-又はパラ-ジニトロソベンゼンおよびメタ-又はパラ-ジニトロソナフタレンのようなジニトロソベンゼンおよびジニトロソナフタレンである。芳香核の核水素原子はアルキル、アルコキシ、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、アリールアミン、アリールニトロソ、アミノ、ハロゲン、等の基と置換することができる。芳香核にかかる置換基の存在は、本発明におけるニトロソ化合物の活性に少ししか影響を与えない。現在知っている限り、その置換基の特性に関して限定はなく、該置換基は有機又は無機にすることができる。従って、ニトロソ化合物に言及する場合、特にことわらない限り置換および非置換のニトロソ化合物を含むと理解される。

特に望ましいニトロソ化合物は、式



を特徴とする(式中のA<sub>r</sub>はフェニンおよびナフタレンから成る群から選び; Rは炭素原子を1~20個有するアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、アリールアミン、およびアルコキシ基から成る群から選んだ一価の有機基、アミノ又はハロゲンであって、1~8個の炭素原子を有するアルキル基が望ましい; mは0、1、2、3又は4であつて、0が望ましい)。

本発明の実施用に適するニトロソ化合物の非限定の部分リストは、m-ジニトロソベンゼン、p-ジニトロソベンゼン、m-ジニトロソベンゼン、p-ジニトロソナフタレン、2,5-ジニトロソ-p-シメン、2-メチル-1,4-ジニトロソベンゼン、2-メチル-5-クロロ-1,4-ジニトロソベンゼン、2-フルオロ-1,4-ジニトロソベンゼン

10

20

30

40

50

ン、2-メトキシ-1-3-ジニトロソ-ベンゼン、5-クロロ-1,3-ジニトロソベンゼン、2-ベンジル-1,4-ジニトロソベンゼン、2-シクロロヘキシル-1,4-ジニトロソベンゼンおよびそれらの混合物を含む。特に望ましいニトロソ化合物はp-ジニトロソベンゼンおよびm-ジニトロソベンゼンを含む。そのニトロソ化合物は典型的に必須成分の約10~60、望ましくは約30~40重量%の量で使用される。

本発明の金属酸化物は亜鉛、カドミウム、マグネシウム、鉛、およびジルコニウムの酸化物；リサージ；鉛丹；ジルコニウム塩類；およびそれらの混合物のような既知の金属酸化物にすることができるが、亜鉛の酸化物が本接着剤組成物に特に適し有効であるので望ましい金属酸化物である。金属酸化物は、典型的に必須成分の約5~60、望ましくは約15~25重量%の範囲内の量で使用される。

10

水、望ましくは脱イオン水を本発明の必須成分と共に使用して、約10~70、望ましくは約30~50%の最終固体含有量をもった接着剤組成物にする。

本発明の接着剤組成物は、任意に可塑剤、充てん材、顔料、分散および湿潤剤、補強剤、等を含む他の周知添加物を必要な色および軟度を得るため通常使用される量含有することができる。

本発明の接着剤組成物は、技術的に既知の方法で調製できるが、ボールミル、サンドミル、セラミックビードミル、スチールビードミル、高速メディアミル、等の中で成分と水を混合して微粉碎又は振とうすることによって調製される。

本発明の接着剤組成物は弾性材料を金属表面へ接着させるために使用することが望ましい。該接着剤組成物は、吹付け、浸漬、はけ塗り、塗り付け、等によって金属表面へ塗布し、その後その接着剤組成物を乾燥させる。塗工された金属表面および弾性支持体は次に熱および圧力下で合わせて接着プロセスを完了させる。その金属および弾性支持体の表面は典型的に約20.7~172.4メガパスカル(MPa)、望ましくは約20~50MPaの圧力下で合わされる。得られたゴム-金属のアセンブリは約140~200、望ましくは約150~170の温度に同時に加熱される、そのアセンブリは、ゴム支持体の厚さおよび硬化速度に依存して加えた圧力および温度下に約3~60分間そのままにしておく必要がある。このプロセスは、例えば射出成形におけるように半融解材料のゴム支持体を金属表面へ付加することによって実施される。該プロセスは、圧力成形、トランスファー成形又はオートクレーブ硬化法を利用することによっても行うことができる。該プロセスの完了後、接着層は完全に加硫されて最終用途への準備完了である。

20

30

弾性材料の金属表面への接着用が望ましいけれども、本発明の接着剤組成物は接着剤、プライマー又は塗料として該接着剤を受け入れることができる表面又は支持体へ塗布することができる。本発明に従って金属表面のような表面へ接着される材料は、天然ゴムおよびポリクロロプレン、ポリブタジエン、ネオプレン、ブナ-S、ブナ-N、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、ニトリルゴム、等を含むオレフィン合成ゴムから選択した弾性を含む高分子材料が望ましい。その高分子材料はモンサント社およびデュポン社によってそれぞれ商標「SANTOPRENE」および「ALCRYN」で販売されている熱可塑性エラストマーのような熱可塑性エラストマーにすることもできる。該材料が接着される表面は、ガラス、プラスチック、又は布の表面のような接着剤を受けることができる表面であるが、鉄、鋼(ステンレス鋼を含む)、鉛、アルミニウム、銅、黄銅、青銅、モネルメタル、

40

ニッケル、亜鉛、等のような普通構造用金属から選んだ金属表面が望ましい。上記各種支持体を接着させるために、本発明の接着剤は被接着表面又は支持体の片面又は両面に塗布した後、それらの支持体を接着層を生成するのに十分な条件下で接触させる。

次の実施例は説明のためのものであって、請求の範囲に規定されている本発明の範囲の限定を意図するものではない。

#### 実施例1

接着剤組成物は、次の成分(クロロスルホン化ポリエチレン・ラテックスを除く)を全成分を基準にして最終全固体含量45%を与えるのに十分な量の脱イオン水に混合することによって調製する。これらの成分および水は次にセラミックビードミルで30分間混練した。次に得られた被混練体へクロロスルホン化ポリエチレン・ラテックスを徐々に添加し

50

、ゆっくりかくはんし乍ら混練体に混合する。

成 分	重量 (g)	
クロロスルホン化ポリエチレン・ラテックス <sup>(a)</sup>	30	
ポリビスマレイミド <sup>(b)</sup>	8	
ジニトロソベンゼン	35	10
酸化亜鉛	20	
界面活性剤 <sup>(c)</sup>	1	
分散剤 <sup>(d)</sup>	1	
カーボンブラック <sup>(e)</sup>	5	20

(a) HYPALON LATEX HYP-605(Burke-Palmason Chemical (社製品))

(b) BM1-M-20 (三井東圧ファインケミカルズ社製品)

(c) POLYWET Z1766 (Uniroyal社製品)

(d) MARASPERSE CBOS-4 (American Can 社製品)

(e) STERLING NS(Cabot社製品)

実施例1で調製された接着剤組成物は、グリットブラスト仕上げ鋼クーボンに0.0127~0.030mm厚さに塗布する、コートッド・クーボンはHC109(40ジユロメーターの半EV硬化天然ゴム)、HC106(55ジユロメーターの半EV硬化天然ゴム)、HC-202(60~65ジユロメーター・ショアAのスチレンブタジエンゴム)、HC353(60ジユロメーターのネオプレンゴム)およびHC100(55ジユロメーターの従来硬化天然ゴム)弾性支持体へ該ゴムを166でコートッド・クーボン上に射出成形し、そのゴムを165で約10~15分間加硫することによって接着させる。接着剤組成物は、硬化したHC100ゴムパック(直径が2.54cm高さが18.3cm)を2つの接着剤コートッド金属表面の間に10%圧縮下で組み立てて、水蒸気加熱オートクレーブ中153で30分間硬化させることによって後硬化接着させるのにも利用される。接着されたゴム-金属アセンブリは次に下記の試験をする。

#### 一次接着性試験

接着された部品はASTM試験D429-B法によって引張り破壊させる。その部品は剥離角45度で剥離試験をする。試験は室温で50.8cm(20in)/分の試験速度で行なう。接着部品が破壊した後、ピークの剥離強度値および部品の接着剤塗工領域のゴム保持%を測定する。後加硫接着パック(pack)はASTM試験D429-D法によって試験する。

#### 72時間塩水噴霧試験

接着された部品を研削ホイールの縁部でパフ掛けをする。次に接着領域に応力を加えるためにゴムをステンレス鋼線で金属の上に縛る。これによって接着層が環境に露出される。接着剤層にかみそりの刃で切り目をつけることによって破損を開始させる。次に部品をステンレス鋼に通して塩水噴霧室に配置する。塩水噴霧室内の環境は37.8(100°

10

20

30

40

50

F)、100%の相対湿度そして噴霧中に5%の塩が溶解し、それが室全体に分散される構成である。接着部品はこの環境に72時間保持される。除去時にゴムをプライヤーで金属から剥離し、次部品に残るゴムのパーセントを測定する。

#### 2時間の沸騰水試験

接着部品を塩水噴霧試験の場合と同じ方法で調製するが、この試験では接着部品を沸騰する水道水を満たしたビーカーに入れ、この環境に2時間保つ。除去時に、ゴムを金属からプライヤーで剥離し、部品に残るゴムのパーセントを測定する。

#### 14日間の室温水浸漬試験

接着部品を塩水噴霧試験の場合と同じ方法で調製する。この試験では、その部品を室温の水道水を満たしたビーカーに入れる、この環境に14日間保つ。除去時に、ゴムを金属からプライヤーで剥離し、部品に残るゴムのパーセントを測定する。

上記試験の結果を第1表に示す。データにおいて、ゴム本体の破壊に言及する。破壊は%で示し、ゴムの高%の破壊は、接着剤層がゴム自体より強いことを示すから望ましい。

第 1 表

試 験	支持体	ゴム破損%
一次接着性	HC109	100R
一次接着性	HC106	100R
一次接着性	HC202	100R
一次接着性	HC353	100R
2時間沸騰水	HC106	60R
72時間塩水噴霧	HC106	83R
72時間塩水噴霧	HC353	50R
14日間の室温水浸漬	HC100	90R
14日間の室温水浸漬	HC106	90R
一次接着性（後加硫接着）	HC100	75

#### 実施例 2

次の量の成分を使用し、実施例1によって接着剤組成物を調製する。

10

20

30

40

成 分	重量 (g)	
クロロスルホン化ポリエチレン・ラテックス <sup>(a)</sup>	28	
ポリビスマレイミド <sup>(b)</sup>	8	
ジニトロソベンゼン	37	
酸化亜鉛	18	10
界面活性剤 <sup>(c)</sup>	1	
分散剤 <sup>(d)</sup>	1	
カーボンブラック	7	

(a) HYPALON LATEX CSM-450 (住友セイカ社製品)

(b) BMI-M-20 (三井東圧ファインケミカルズ社製品)

(c) POLYWET Z1766 (uniroyal社製品)

(d) MARASPERSE CBOS-4 (American Can 社製品)

(e) STERING NS (Cabot社製品)

上記調製の接着剤組成物は、グリットブラスト仕上げ鋼クーポンの上に0.0127~0.03mmの膜厚に塗工した。コーテッド・クーポンはHC508(50~60ジクロメーター・ブチルゴム)およびHC109弾性支持体へ該エラストマーを165.5でコーテッド・クーポンに射出成形し、そのエラストマーを165.5でHC109および508支持体にそれぞれ10分および30分間加硫することによって接着させる。接着したゴム-金属アセンブリは次に以下の試験をする。 30

#### 一次接着性試験

部品は、それらのいくつかを予備ベーク又は予備硬化加熱条件にかけることを除いて、前記一次接着性試験に従って試験する。予備ベークをする場合は、ゴムをキャビティに注入する前に部品を成形温度に5分間さらす。これは実際の製造条件に類似し、接着剤がゴムコムパウンドを満足に接着させるのに十分活性のままであるか否かを決定するのに役立つ。試験結果は第II表に示す。

### 第 II 表

試 験	支持体	ゴム破損パーセント	
		0分の予備ベーク	5分の予備ベーク
一次接着性	HC109	100R	100R
一次接着性	HC508	100R	100R

#### 実施例3~6

次の量の成分を使用し、実施例1に従って接着剤組成物を調製する。

成 分	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
クロロスルホン化ポリエチレン・ラテックス <sup>(a)</sup>	24.99	30.62	30.62	30.62
ポリビスマレイミド <sup>(b)</sup>	7.76	21.51	16.21	28.92
ジニトロソベンゼン	36.88	18.52	29.12	25.52
酸化亜鉛	19.41	21.51	16.21	7.10
界面活性剤 <sup>(c)</sup>	0.6	0.74	0.74	0.74
分散剤 <sup>(d)</sup>	1.55	1.70	1.70	1.70
カーボンブラック <sup>(e)</sup>	8.73	5.40	5.40	5.40

(a) HYPALON LATEX HYP-605(Burke-Palmason Chemical 社製品)

(b) BMI-M-20 (三井東圧フアインケミカルズ社製品)

(c) POLYWET Z1766 (Uniroyal社製品)

(d) MARASPERSE CBOS-4 (American Can 社製品)

(e) RAVEN 14 (Columbian Chemicals 社製品)

実施例 3 ~ 6 の接着剤組成物をグリットブラスト仕上げの鋼クーポンに 0.019 ~ 0.025 mm の乾燥膜厚さに塗工し、そのコートッド・クーポンを HC 106 支持体へエラストマーを 152.8 でコートッド・クーポン上に射出成形し、そのエラストマーを 152.8 で 15 分間加硫することによって接着させる。接着されたゴム - 金属アセンブリは次に次の試験をする。

#### 一次接着性試験

この試験は、実施例 1 で記載した一次接着性試験と同一である。

#### 24 時間の塩水噴霧試験

この試験は、部品を環境内に 24 時間保持することを除いて、前記 72 時間の塩水噴霧試験と同一である。

#### 1 時間の沸騰水試験

この試験は、部品を環境内に 1 時間保持することを除いて、前記 2 時間の沸騰水試験と同一である。

#### 7 日間の室温水浸漬試験

この試験は、部品を環境内に 7 日間保持することを除いて、14 日間の室温水浸漬試験と同一である。

それらの試験結果を第 III 表に示す。

10

20

30

40

## 第 III 表

試 験	実施例	ゴム破損%	
1 次接着性	3	1 0 0	
1 次接着性	4	9 9	
1 次接着性	5	1 0 0	10
1 次接着性	6	8 9	
1 時間の沸騰水	3	8 0	
1 時間の沸騰水	4	7 8	
1 時間の沸騰水	5	2 2	20
1 時間の沸騰水	6	5 2	
2 4 時間の塩水噴霧	3	9 5	
2 4 時間の塩水噴霧	4	6 7	
2 4 時間の塩水噴霧	5	6 6	
2 4 時間の塩水噴霧	6	7 6	30
7 日間の室温水浸漬	3	9 0	
7 日間の室温水浸漬	4	9 0	
7 日間の室温水浸漬	5	6 3	
7 日間の室温水浸漬	6	5 0	

上記のデータからわかるように、本発明の接着剤組成物は一液型の接着剤系として使用して種々の支持体に優れた接着性を提供することがわかる。そのデータは、本発明の接着剤組成物が予備ベーク条件および苛酷な環境条件に対して優れた耐性を与えること示している。

## フロントページの続き

合議体

審判長 原 健司

審判官 木村 敏康

審判官 岩瀬 真紀子

- (56)参考文献 特開平4 - 108884 (JP, A)  
特開平2 - 1793 (JP, A)  
特開昭64 - 20281 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09J123/34, C09J161/00