

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6000162号
(P6000162)

(45) 発行日 平成28年9月28日(2016.9.28)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(51) Int.Cl.	F 1
B 32 B 25/08	(2006.01) B 32 B 25/08
B 32 B 27/32	(2006.01) B 32 B 27/32 C
C 09 J 123/08	(2006.01) C 09 J 123/08
C 09 J 123/20	(2006.01) C 09 J 123/20
C 09 J 11/06	(2006.01) C 09 J 11/06

請求項の数 22 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2013-33222 (P2013-33222)
(22) 出願日	平成25年2月22日(2013.2.22)
(65) 公開番号	特開2014-162823 (P2014-162823A)
(43) 公開日	平成26年9月8日(2014.9.8)
審査請求日	平成27年7月27日(2015.7.27)

(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(74) 代理人	110001070 特許業務法人 S S I N P A T
(72) 発明者	飯田 健二 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(72) 発明者	斎藤 純治 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(72) 発明者	朝比奈 浩太郎 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゴム接着体およびその製造方法ならびに接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成形体である被着体(1)と、接着剤(X)を架橋してなる層と、ゴムまたはその他の材料からなる成形体である被着体(2)が接してなるゴム接着体であって、

前記接着剤(X)が、25での粘度が、1Pa·s以上、5,000Pa·s未満の範囲であるエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)と、下記(B-1)、(B-2)および(B-3)よりなる群から選ばれる少なくとも一種の架橋剤(B)とを含み、かつ、

前記接着剤(X)が、液状を呈し、25での粘度が、0.1Pa·s以上、2,000Pa·s未満の範囲であり、実質的に溶媒を含まないことを特徴とするゴム接着体；

(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤、 10

(B-2)イオウ系化合物、

(B-3)SiH基含有化合物。

【請求項 2】

前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)のポリエンが、1,3-ブタジエン、イソブレン、ジシクロペニタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンから選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項1に記載のゴム接着体。

【請求項 3】

前記架橋剤(B)が、(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤であるこ

20

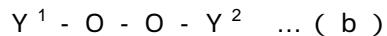
とを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のゴム接着体。

【請求項 4】

前記架橋剤 (B) が、下記一般式 (a) および / または下記一般式 (b) に記載の有機過酸化物と、下記式 (c) および / または下記式 (d) で表されるアリル化合物系架橋助剤とを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のゴム接着体。



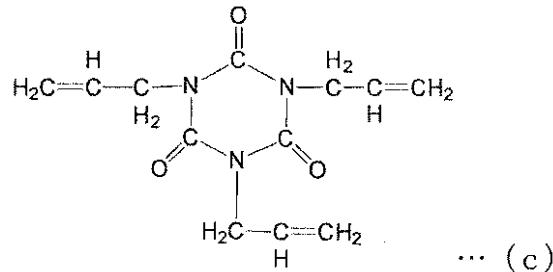
(式 (a) 中、 X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立に炭素数 4 以上の有機基を示す)



(式 (b) 中、 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ独立に炭素数 4 以上の有機基を示す)

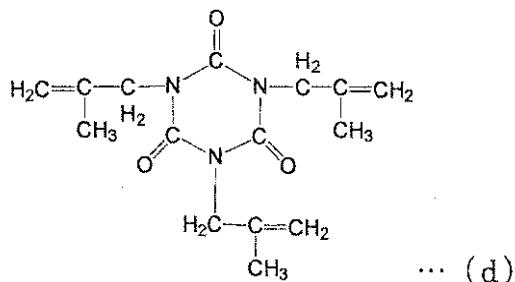
【化 1】

10



【化 2】

20



【請求項 5】

前記架橋剤 (B) が、(B-2) イオウ系化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のゴム接着体。

30

【請求項 6】

前記エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) が、135 のデカリン溶液で測定した極限粘度 [] が 0.01 ~ 0.50 (dl/g) の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のゴム接着体。

【請求項 7】

前記エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) がエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム接着体。

【請求項 8】

前記エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) がエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム接着体。

40

【請求項 9】

前記エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) がエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム接着体。

【請求項 10】

前記被着体 (1) および前記被着体 (2) のうち少なくとも一つが、架橋剤としてイオウ系化合物および有機過酸化物から選ばれる少なくとも一つを用いて得られる架橋ゴム成形体であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のゴム接着体。

50

【請求項 1 1】

前記被着体(1)および前記被着体(2)がシート状の架橋ゴム成形体であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のゴム接着体。

【請求項 1 2】

ゴム成形体である被着体(1)の接着面、および/または、ゴムまたはその他の材料からなる成形体である被着体(2)の接着面に、

25 での粘度が、1 Pa・s以上、5,000 Pa・s未満の範囲であるエチレン・
-オレフィン・ポリエン共重合体(A)と、下記(B-1)、(B-2)および(B-
3)よりなる群から選ばれる少なくとも一種の架橋剤(B)とを含み、かつ、

液状を呈し、25 での粘度が、0.1 Pa・s以上、2,000 Pa・s未満の範囲
10
であり、実質的に溶媒を含まない接着剤(X)を塗布する工程と、

前記被着体(1)と前記被着体(2)の接着面を、塗布した接着剤(X)を介して貼り合わせる工程と、

接着剤(X)を架橋する工程と

を有することを特徴とするゴム接着体の製造方法；

(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤、

(B-2)イオウ系化合物、

(B-3)SiH基含有化合物。

【請求項 1 3】

25 での粘度が、1 Pa・s以上、5,000 Pa・s未満の範囲であるエチレン・
-オレフィン・ポリエン共重合体(A)と、

下記(B-1)、(B-2)および(B-3)よりなる群から選ばれる少なくとも一種の架橋剤(B)と

を含み、かつ、

液状を呈し、25 での粘度が、0.1 Pa・s以上、2,000 Pa・s未満の範囲
20
であり、実質的に溶媒を含まないことを特徴とするゴム接着体製造用接着剤(X)；

(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤、

(B-2)イオウ系化合物、

(B-3)SiH基含有化合物。

【請求項 1 4】

前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)のポリエンが、1,3-ブタジエン、イソプレン、ジシクロペニタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンから選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項1
3に記載のゴム接着体製造用接着剤(X)。

【請求項 1 5】

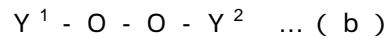
前記架橋剤(B)が、(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤であることを特徴とする請求項13または14に記載のゴム接着体製造用接着剤(X)。

【請求項 1 6】

前記架橋剤(B)が、下記一般式(a)および/または下記一般式(b)に記載の有機過酸化物と、下記式(c)および/または下記式(d)で表されるアリル化合物系架橋助剤とを含むことを特徴とする請求項13～15のいずれかに記載のゴム接着体製造用接着剤(X)。



(式(a)中、X¹、X²、X³は、それぞれ独立に炭素数4以上の有機基を示す)



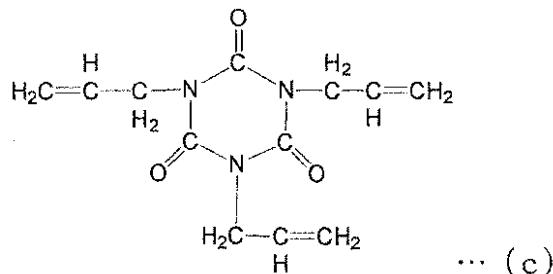
(式(b)中、Y¹、Y²は、それぞれ独立に炭素数4以上の有機基を示す)

20

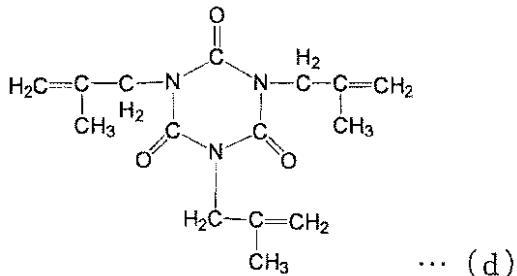
30

40

【化3】



【化4】



【請求項17】

前記架橋剤（B）が、（B-2）イオウ系化合物であることを特徴とする請求項13または14に記載のゴム接着体製造用接着剤（X）。 20

【請求項18】

前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体（A）が、135のデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.01～0.50(dL/g)の範囲であることを特徴とする請求項13～17のいずれかに記載のゴム接着体製造用接着剤（X）。

【請求項19】

前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体（A）がエチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体であることを特徴とする請求項13～18のいずれかに記載のゴム接着体製造用接着剤（X）。

【請求項20】

前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体（A）がエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体であることを特徴とする請求項13～18のいずれかに記載のゴム接着体製造用接着剤（X）。 30

【請求項21】

前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体（A）がエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体であることを特徴とする請求項13～18のいずれかに記載のゴム接着体製造用接着剤（X）。

【請求項22】

架橋ゴム成形体を接着する用途に用いることを特徴とする請求項13～21のいずれかに記載のゴム接着体製造用接着剤（X）。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴムの成形体を接着してなる接着体およびその製造方法、ならびに接着剤に関する。詳しくは、本発明は、シート状などの所望の形状に成形されたゴム成形物を、液状接着剤を用いて接着してなる接着体、その製造方法、ならびに非極性ゴムをも良好に接着する液状の接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

ゴム成形体、特にエチレン・プロピレン・ジエンゴム（EPDM）のような非極性のゴムの 50

成形体と、金属やプラスチックなどの他の材料からなる成形体あるいは同類のゴム成形体との接着は、従来より困難であることが知られている。

【0003】

ゴム成形体の接着体を製造する方法としては、たとえば、架橋ゴムシートと未架橋のゴムシートとを張り合わせ、架橋を行うことにより接着させる方法が知られている。しかしながらこの方法では、接着部のみならず未架橋のゴム全体が架橋されるよう、成形品全体を加熱する必要があるほか、複雑な形状の被着体の製造には適用しにくいという問題があった。

【0004】

このため、ゴム成形体の接着体の製造には主に粘着剤等が用いられていた。

10

ゴム成形体の接着性を向上させる方法としては、加硫ゴム成形体の表面をハロゲン化剤および多官能性アミン含有有機化合物で順次処理して、表面を改質して接着性を向上させる方法（特許文献1参照）、ゴムと金属とを接着する際に、金属表面にフェノール樹脂系下塗り接着剤および塩素化ポリエチレンを含有する上塗り接着剤を塗布する方法（特許文献2）、ラテックスとマレイン化液体ポリブタジエン樹脂の半エステルの水溶液からなる接着剤組成物を用いて、エチレン・プロピレン・ジエンゴムに補強纖維材を接着する方法（特許文献3）などが提案されている。

【0005】

また、ゴム成形体接着用の接着剤としては、粘着付与樹脂と、金属酸化物または金属水酸化物と、クロロブレン（共）重合体と、有機溶媒とを含み、接着性およびチキソトロビ一性を有するクロロブレンゴム接着剤（引用文献4）、表面処理された無機充填剤と液状ゴムおよび硬化剤を含む液状ゴム接着剤組成物（引用文献5）が提案されている。

20

【0006】

しかしながら被着物の表面処理は、接着の工程を増加させ効率が悪いという問題があり、また、接着されるゴム成形体と非相溶性の構造体を主成分とする接着剤を用いた場合には、界面剥離強度が低く、耐久性に劣るという問題があった。また、溶媒型接着剤では、使用時に溶媒を揮発させる必要があり、環境面および使用者の健康被害の懸念から、非溶媒型の接着剤の使用が望まれる。

【0007】

このため、非溶媒型で、硬化後の接着剤と被接着物であるゴム成形物とが強固に一体となるような接着剤、ならびにゴム接着体の出現が求められていた。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特表2002-539279号公報

【特許文献2】特開2004-27068号公報

【特許文献3】特表2005-519182号公報

【特許文献4】特開平10-212465号公報

【特許文献5】特開昭56-90868号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、ゴム成形体と被着体、特に架橋したゴム成形体と被着体とが、事前の表面処理を行うことなく、非溶媒型の接着剤で強固に接着したゴム接着体、ならびに、非溶媒型で、硬化後の接着剤と被接着物であるゴム成形物とが強固に一体となるような接着剤を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明のゴム接着体は、

ゴム成形体である被着体（1）と、接着剤（X）を架橋してなる層と、ゴムまたはその

50

他の材料からなる成形体である被着体(2)が接してなるゴム接着体であって、

前記接着剤(X)が、25での粘度が、1Pa·s以上、5,000Pa·s未満の範囲であるエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)と、下記(B-1)、(B-2)および(B-3)よりなる群から選ばれる少なくとも一種の架橋剤(B)とを含むことを特徴としている；

(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤、

(B-2)イオウ系化合物、

(B-3)SiH基含有化合物。

【0011】

このような本発明のゴム接着体では、前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)のポリエンが、1,3-ブタジエン、イソブレン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンから選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。 10

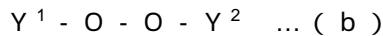
【0012】

本発明のゴム接着体では、前記架橋剤(B)が、(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤であることが好ましい。また、前記架橋剤(B)が、下記一般式(a)および/または下記一般式(b)に記載の有機過酸化物と、下記式(c)および/または下記式(d)で表されるアリル化合物系架橋助剤とを含むことがより好ましい。 20

【0013】



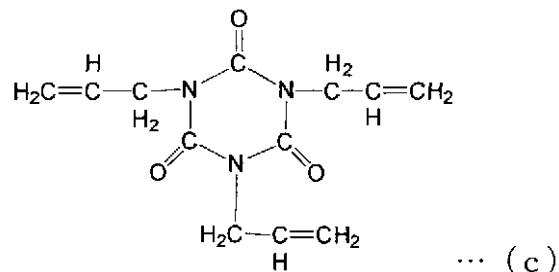
(式(a)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立に炭素数4以上の有機基を示す)



(式(b)中、 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ独立に炭素数4以上の有機基を示す)

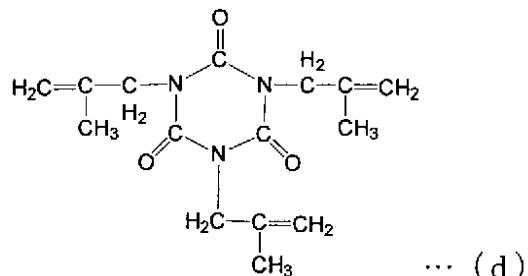
【0014】

【化1】



【0015】

【化2】



本発明のゴム接着体では、前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)が、135のデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.01~0.50dl/gの範囲であることが好ましい。

【0016】

本発明のゴム接着体では、前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)が、エチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体であることが好ましく、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体であることがより好ましく、エチレン・プロピレ 50

ン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体であることがさらに好ましい。

【0017】

本発明のゴム接着体では、前記接着剤(X)が、実質的に溶媒を含まないことが好ましい。

本発明のゴム接着体では、前記被着体(1)および前記被着体(2)のうち少なくとも一つが、架橋剤としてイオウと過酸化物から選ばれる少なくとも一つを用いて得られる架橋ゴム成形体であることが好ましく、前記被着体(1)および前記被着体(2)がシート状の架橋ゴム成形体であることがより好ましい。

【0018】

本発明のゴム接着体の製造方法は、

10

ゴム成形体である被着体(1)の接着面、および/または、ゴムまたはその他の材料からなる成形体である被着体(2)の接着面に、

25 での粘度が、1Pa·s以上、5,000Pa·s未満の範囲であるエチレン・
-オレフィン・ポリエン共重合体(A)と、下記(B-1)、(B-2)および(B-
3)よりなる群から選ばれる少なくとも一種の架橋剤(B)とを含む接着剤(X)を塗布
する工程と、

前記被着体(1)と前記被着体(2)の接着面を、塗布した接着剤(X)を介して貼り
合わせる工程と、

接着剤(X)を架橋する工程と

を有することを特徴としている；

20

(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤、

(B-2)イオウ系化合物、

(B-3)SiH基含有化合物。

【0019】

本発明のゴム接着体製造用接着剤(X)は、

25 での粘度が、1Pa·s以上、5,000Pa·s未満の範囲であるエチレン・
-オレフィン・ポリエン共重合体(A)と、
下記(B-1)、(B-2)および(B-3)よりなる群から選ばれる少なくとも一種
の架橋剤(B)

を含むことを特徴としている；

30

(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤、

(B-2)イオウ系化合物、

(B-3)SiH基含有化合物。

【0020】

このような本発明のゴム接着体製造用接着剤(X)では、前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)のポリエンが、1,3-ブタジエン、イソプレン、ジシクロペントジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンから
選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【0021】

本発明のゴム接着体製造用接着剤(X)では、前記架橋剤(B)が、(B-1)有機過
酸化物およびアリル化合物系架橋助剤であることが好ましい。また、前記架橋剤(B)が
、下記一般式(a)および/または下記一般式(b)に記載の有機過酸化物と、下記式(c)
および/または下記式(d)で表されるアリル化合物系架橋助剤とを含むことがより
好ましい。

40

【0022】

$X^1 - O - O - X^2 - O - O - X^3 \dots (a)$

(式(a)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立に炭素数4以上の有機基を示す)

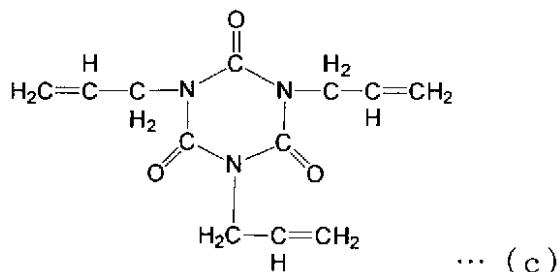
$Y^1 - O - O - Y^2 \dots (b)$

(式(b)中、 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ独立に炭素数4以上の有機基を示す)

【0023】

50

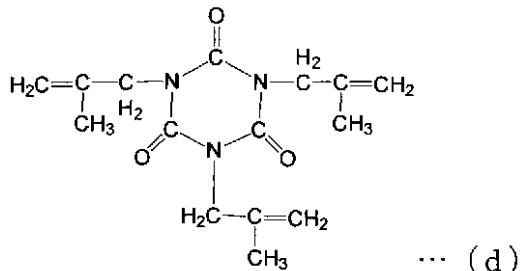
【化3】



【0024】

10

【化4】



本発明のゴム接着体製造用接着剤(X)では、前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)が、135のデカリソ溶液で測定した極限粘度[η]が0.01~0.50dl/gの範囲であることが好ましい。

20

【0025】

本発明のゴム接着体製造用接着剤(X)では、前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)がエチレン・-オレフィン・非共役ポリエン共重合体であることが好ましく、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体であることがより好ましく、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体であることがさらに好ましい。

【0026】

30

本発明のゴム接着体製造用接着剤(X)は、実質的に溶媒を含まないことが好ましい。

本発明のゴム接着体製造用接着剤(X)は、架橋ゴム成形体を接着する用途に好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0027】

本発明のゴム接着体は、特定の接着剤を架橋してなる層を有することにより、従来十分な接着強度が得られにくかったゴム成形体が強固に接着されている。本発明によれば架橋ゴム成形体などのゴム成形体を接着してなる複合成形体を提供することができる。

【0028】

40

本発明のゴム接着体の製造方法によれば、溶媒を実質的に含有する必要のない特定粘度の接着剤を用いることにより、表面処理などの前処理を必要とせず、接着剤を直接接着面上に塗布することができ、従来十分な接着強度が得られにくかった架橋ゴム成形体などのゴム成形体を、揮発溶媒を発生させることなく、強固に接着することができる。このような製造方法では、揮発した溶媒を捕集する必要がなく、工程が簡便で環境にも低負荷であり、接着用シートなどによる接着の場合と異なり、複雑な形状の被着体にも接着剤を容易に適応することができ、被着物が強固に接着された複合体であるゴム接着体を容易に製造することができる。

【0029】

本発明に係る接着剤は、ゴム成形体の接着に好適であって、特定粘度を有することにより、溶媒を実質的に含有しなくても被着体に塗布して使用することができ、加熱・圧縮などの簡便な操作により架橋体を形成して、ゴム成形体などを強固に接着することができる

50

。また、実質的に溶媒を含まなくてよいことから、使用時に揮発溶媒が発生せず、人体および環境への負荷が少ないという利点を有する。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係るゴム接着体は、ゴム成形体である被着体(1)と、接着剤(X)を架橋してなる層と、ゴムまたはその他の材料からなる成形体である被着体(2)とが接してなる。

【0031】

また本発明に係るゴム接着体の製造方法では、ゴム成形体である被着体(1)の接着面、および／または、ゴムまたはその他の材料からなる成形体である被着体(2)の接着面に、接着剤(X)を塗布する工程、被着体(1)と被着体(2)の接着面を、塗布した接着剤(X)を介して貼り合わせる工程、および、接着剤(X)を架橋する工程を有する。

【0032】

<接着剤(X)>

まずは本発明に係る接着剤(X)について説明する。

本発明に係る接着剤(X)は、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)と、架橋剤(B)とを含む。

【0033】

エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)

20

本発明に係る接着剤(X)は、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)を主成分とする。

【0034】

本発明に係る接着剤(X)を構成するエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)は、エチレンから導かれる構成単位[i]と、-オレフィンから導かれる構成単位[ii]と、ポリエンから導かれる構成単位[iii]を含む。

【0035】

(-オレフィン)

本発明に係るエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)を構成する構成単位[ii]は、-オレフィンから導かれる構造単位であって、好ましくは、炭素原子数3～20の-オレフィンから導かれる構造単位である。

30

【0036】

炭素原子数3～20の-オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントадесен、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の-オレフィンが好ましく、より好ましくは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどであり、特に好ましくはプロピレンである。

これらの-オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

40

【0037】

(ポリエン)

本発明に係るエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)を構成する構成単位[iii]は、ポリエンから導かれる構造単位である。

【0038】

ポリエンとしては、ジエン、トリエンなど、二重結合を2つ以上有する炭化水素を特に制限なく用いることができ、脂肪族ポリエンであっても脂環族ポリエンであってもよく、非共役ポリエンであっても共役ポリエンであってもよい。本発明に係るエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)は、本発明の効果を奏する限り、トランス体やシス体など、構造異性体に何ら限定されない。

50

【0039】

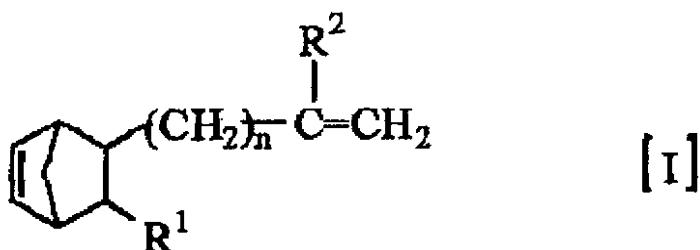
非共役ポリエンとしては、たとえば、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0040】

また、非共役ポリエンとしては、末端ビニル基含有ノルボルネン化合物が挙げられ、たとえば、次式 [I] または [II] で表される化合物が挙げられる。

【0041】

【化5】



10

20

(式 [I] 中、n は 0 ないし 10 の整数であり、R¹ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、R² は水素原子または炭素原子 1 ~ 5 のアルキル基である)

【0042】

【化6】



30

(式 [II] 中、R³ は水素原子または炭素原子 1 ~ 10 のアルキル基である)

【0043】

このような末端ビニル基含有ノルボルネン化合物としては、たとえば、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネンが好ましい。

【0044】

共役ポリエンとしては、たとえば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2-エチル-1,

40

50

3 - ブタジエン、2 - プロピル - 1 , 3 - ブタジエン、2 - イソプロピル - 1 , 3 - ブタジエン、2 - ヘキシル - 1 , 3 - ブタジエン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン、2 , 3 - ジエチル - 1 , 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1 , 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1 , 3 - ヘキサジエン、2 - メチル - 1 , 3 - オクタジエン、2 - メチル - 1 , 3 - デカジエン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ペンタジエン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - オクタジエン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - デカジエン等が挙げられ、1 , 2 - ブタジエン、1 , 3 - ブタジエン又はイソブレン等が好ましく、なかでも共重合性がより良好である1 , 3 - ブタジエンおよびイソブレンが特に好ましい。

【 0 0 4 5 】

これらのポリエンの中では、1,3-ブタジエン、イソブレン、ジシクロペントジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンが好ましく、ポリエンがこれらの1種以上を含有していることが好ましい。また、ポリエンが非共役ポリエンであることも好ましい。

【 0 0 4 6 】

これらのポリエンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

ポリエンとして、末端ビニル基含有ノルボルネン化合物と、その他のポリエンとが組み合わせて用いられて、エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体（A）が構成されている場合、ポリエン成分は、末端ビニル基含有ノルボルネン化合物100モル%に対して、その他のポリエンが通常50モル%以下、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下、特に好ましくは10モル%以下である。

【 0 0 4 7 】

このようなエチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体（A）のうちでは、特に限定されるものではないが、たとえば、エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体（A）のポリエンが、1 , 3 - ブタジエン、イソブレン、ジシクロペントジエン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネンから選ばれる少なくとも一つであることが好ましく、エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエンであることも好ましい。また、エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体（A）がエチレン・プロピレン・非共役ポリエンであることも好ましく、エチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネンであることも好ましい。

【 0 0 4 8 】

本発明において、好適に用いられるエチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体（A）は、エチレンから導かれる構成単位〔i〕と、 - オレフィンから導かれる構成単位〔ii〕とのモル比（〔i〕 / 〔ii〕）が、35 / 65 ~ 95 / 5、好ましくは40 / 60 ~ 90 / 10、より好ましくは45 / 55 ~ 85 / 15の範囲にある。モル比が上記範囲内にあると、光透過性（光線透過率）に優れ、被着体が透明性を有するかまたは着色の少ない場合でも、得られるゴム接着体の色調に影響が少ないとすることができるため好ましい。

【 0 0 4 9 】

ここで、エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体（A）の組成は、たとえば、¹³C - N M R を用いて測定できる。

なお、本発明に係るエチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体（A）のエチレンの含量は、共重合体（A）100モル%中、好ましくは51 ~ 88モル%、より好ましくは55 ~ 75モル%である。エチレン含量が低すぎると、共重合体（A）の低温特性が悪化する場合があり、多すぎると結晶化により樹脂が固形状になりやすく作業性が悪化する場合がある。

【 0 0 5 0 】

またエチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体（A）中のポリエンの含量は、後述するヨウ素価を満たしていれば特に制限されないが、好ましくは、共重合体（A）100モル%中、0 . 05 ~ 8モル%、より好ましくは0 . 1 ~ 6モル%、さらに好ましくは0

10

20

30

40

50

. 5 ~ 5 モル%である。ポリエン含量が低すぎると、架橋速度が遅くなる上、架橋密度も低くなり、接着時の作業性が悪化する場合があり、ポリエン含量が多すぎると、ポリエン部を基点とした分岐構造が発生し、糸引きや粘度上昇が生じて作業性が悪化する場合がある。

【0051】

本発明に係るエチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) は、ヨウ素価が、0 . 5 ~ 5 0 g / 1 0 0 g 、好ましくは 1 ~ 4 0 g / 1 0 0 g 、より好ましくは 5 ~ 3 0 g / 1 0 0 g の範囲にある。ヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋速度に優れる接着剤 (X) が得られるため望ましい。なお、ヨウ素価が 5 0 を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

10

【0052】

本発明に係るエチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) は、2 5 での粘度が、1 Pa · S 以上、5 0 0 0 Pa · S 未満の範囲であり、好ましくは 3 Pa · S 以上、2 0 0 0 Pa · S 未満の範囲であり、より好ましくは 5 Pa · S 以上、1 0 0 0 Pa · S 未満の範囲である。エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) の粘度がこのような範囲であると、接着剤 (X) を液状で扱うことができ、被着体の接着面への接着剤 (X) の塗布性が良好なものとなるため好ましい。また、接着剤 (X) が液状であると、接着剤 (X) が接着面となる被着体表面に行き渡りやすく、密着性が良好となるため好ましい。

【0053】

20

本発明に係るエチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) は、1 3 5 のデカルテン中で測定した極限粘度 [] が、通常 0 . 0 1 ~ 0 . 5 0 d l / g 、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 4 0 d l / g 、より好ましくは 0 . 0 3 ~ 0 . 3 5 d l / g の範囲にあることが望ましい。

【0054】

極限粘度 [] が上記範囲内にあると、液状を呈し、流動性が良好で塗布性に優れた接着剤 (X) が得られる。

極限粘度 [] が低すぎると、ポリマーとしての凝集力が得られにくく接着力が落ちる場合があり、高すぎると液粘度が高くなりすぎ、被着体の接着面へ適用する作業性が低下するという問題がある。

30

【0055】

また、上記極限粘度 [] の範囲を超える場合には、液状で使用するために可塑剤や溶媒を多量に添加する必要があり、接着性が悪化する場合がある。また溶媒を揮発させる必要が生じ、溶媒除去の工程を要する場合があるほか、環境および人体への影響が懸念される場合がある。

【0056】

本発明では、接着剤 (X) を構成する共重合体 (A) 以外の成分の種類および量を考慮するとともに、接着剤 (X) の所望の塗布性能を考慮して、適切な極限粘度 [] を有するエチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) を選択して用いることができる。

【0057】

40

本発明に係るエチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) は、常温で液状であることが好ましい。

また本発明に係るエチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) は、ゲルバーミエイションクロマトグラフィー (G P C) により測定した分子量 (M_n) は、特に限定されないが、好ましくは 1 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 、より好ましくは 5 0 0 ~ 5 , 0 0 0 である。また分子量分布 (M_w / M_n) は、特に限定されないが、好ましくは 1 0 以下、より好ましくは 5 以下である。分子量分布 (M_w / M_n) が上記範囲内にあると、チクソ性が少なく、塗布性に優れる接着剤 (X) が得られるので好ましい。

【0058】

エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体 (A) の製造方法

50

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)は、エチレンと、上述した α -オレフィンおよびポリエンを公知の方法により共重合することにより製造することができ、たとえば、「ポリマー製造プロセス」(株)工業調査会、発行p.309~330)、もしくは特開平9-71617号公報、特開平9-71618号公報、特開平9-208615号公報、特開平10-67823号公報、特開平10-67824号公報、特開平10-110054号公報などに記載されているような従来公知の方法により調製することができる。より具体的には、特に限定されるものではないが、本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)は、たとえば、以下の製法により製造することができる。

【0059】

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)は、下記一般式(I-a)又は下記一般式(III-b)で表わされるバナジウム化合物および下記一般式(IV)で表わされる有機アルミニウム化合物を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30~60℃、特に好ましくは30~59℃、重合圧力0.4~5.0MPa、特に好ましくは0.5~4.0MPa、ポリエンとエチレンとの供給量のモル比(ポリエン/エチレン)0.01~0.2の条件で、エチレンと、 α -オレフィンと、ポリエンとをランダム共重合することにより好適に製造することができる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

【0060】

〔バナジウム化合物〕

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)の製造に用いることのできるバナジウム化合物は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、



(式中、Rは炭化水素基であり、0≤a≤3、0≤b≤3、2≤a+b≤3、0≤c≤4、0≤d≤4、3≤c+d≤4)

で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。

【0061】

より具体的には、 $VOC_1{}_3$ 、 $VO(O\text{---}C_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O\text{---}C_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O\text{---}iso-C_3H_7)Cl_2$ 、 $VO(O\text{---}n-C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(O\text{---}C_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 VCl_4 、 $VOC_1{}_3$ 、 $VO(O\text{---}n-C_4H_9)_3$ 、 $VCl_3\cdot 2OC_6H_{12}OH$ などを例示することができる。

【0062】

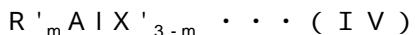
また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。さらに上記共重合の際に使用する触媒としては、非メタロセン触媒例えはWO2006/121086号公報に記載されている遷移金属錯体触媒を用いる事もできる。

【0063】

〔有機アルミニウム化合物〕

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)の製造に好適に用いることのできる有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(IV)で表わされる化合物が挙げられる。

【0064】



(式(IV)中、R'は炭化水素基であり、X'はハロゲン原子であり、mは1~3である。)

【0065】

本発明に係る有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリエチルアルミニウム

10

20

30

40

50

、トリプチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^1_{0.5}Al(O\text{R}^1)_0.5$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。
10

【0066】

本発明において、上記バナジウム化合物(III a)のうち、 $VOC_1{}_3$ で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記有機アルミニウム化合物(IV)のうち、 $Al(O\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/Al_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ のブレンド物(ブレンド比は1/5以上)を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出(溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325)後の不溶解分が1%以下であるエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)が得られるので好ましい。
20

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒、たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

【0067】

架橋剤(B)

本発明に係る接着剤(X)は、上述したエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)とともに、架橋剤(B)を含有する。

【0068】

架橋剤(B)としては、(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤、(B-2)イオウ系化合物、および(B-3)SiH基含有化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。
30

【0069】

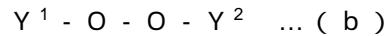
・(B-1)有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤(有機過酸化物)

有機化酸化物としては、通常EPR、EPDMに架橋剤として用いられる有機過酸化物を特に制限なく用いることができるが、たとえば、下記一般式(a)および下記一般式(b)で表される有機過酸化物が挙げられる。

【0070】



(式(a)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立に炭素数4以上の有機基を示す)



(式(b)中、 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ独立に炭素数4以上の有機基を示す)

【0071】

このような有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-
40

4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-2,5アミルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシン)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-モノ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、'-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン等のジアルキルパーオキサイド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシソブチレート、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシフタレート、1,1-ビス-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシエステル類、ジシクロヘキサンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、およびこれらの混合物等が挙げられる。中でも、半減期1分を与える温度が130～200の範囲にある有機過酸化物が好ましい。
10

【0072】

これらの中では、反応性、臭気性、スコーチ安定性の点で、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(-tert-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼン等の2官能の有機過酸化物が特に好ましい。更にそのなかでも、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドがより好ましい。
20

【0073】

これらの有機過酸化物は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

有機過酸化物は、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)100gに対して、通常0.001～0.05モル、好ましくは0.001～0.03モルの割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。
30

【0074】

本発明においては、架橋剤(B)が有機過酸化物を含む場合、これに加えてアリル化合物系架橋助剤を含む。これにより得られる接着剤(X)が優れた接着強度を示すため好ましい。

【0075】

(アリル化合物系架橋助剤)

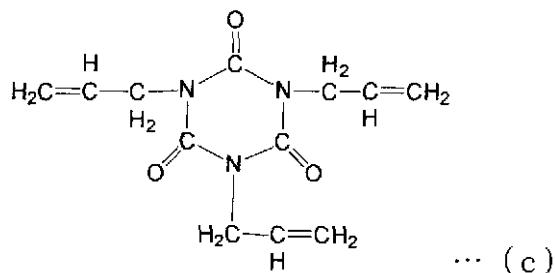
有機過酸化物とともに架橋剤(B-1)成分として用いられるアリル化合物系架橋助剤としては、アリル基を有し、架橋助剤として作用する化合物を制限なく用いることができ、たとえば、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート等のアリル系化合物が挙げられる。
40

【0076】

これらの中でも、下記式(c)で表される架橋助剤(トリアリルイソシアヌレート)および/または下記式(d)で表される架橋助剤(トリメタリルイソシアヌレート)が好適に用いられる。

【0077】

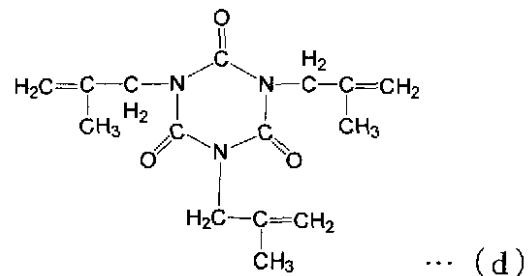
【化7】



【0078】

10

【化8】



有機過酸化物とともに架橋剤（B-1）成分として用いられるアリル化合物系架橋助剤としては有機過酸化物と併用するこれらの架橋助剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

20

【0079】

このようなアリル化合物系架橋助剤は、使用する有機過酸化物1モルに対して、通常0.5～2モル、好ましくは均等モルの割合で用いられる。

また、架橋剤（B-1）には、アリル化合物系架橋助剤に加えて、アリル化合物系架橋助剤以外の架橋助剤が含まれてもよい。このような架橋助剤としては、たとえば、硫黄；P-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のアクリル系化合物；その他マレイミド系化合物、ジビニルベンゼン（DVB）等が挙げられる。

30

架橋剤（B-1）は、上記一般式（a）および／または上記一般式（b）で表される有機過酸化物と、上記式（c）および／または（d）で表されるアリル化合物系架橋助剤とを含むことが特に好ましい。

【0080】

・（B-2）イオウ系化合物

イオウ系化合物としては、例えば、イオウ、塩化イオウ、二塩化イオウ、モルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチラムジスルフィド、ジチオカルバミン酸セレン等が挙げられる。これらの中でも、イオウが好ましい。

イオウ系化合物は、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体（A）100質量部に対して、通常0.1～10質量部、好ましくは0.5～5質量部の割合で用いられる。

40

【0081】

（イオウ系化合物と併用する架橋助剤）

架橋剤としてイオウ系化合物を使用する場合には、架橋促進剤の併用が好ましい。架橋促進剤としては、たとえば、N-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソブロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルフォリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジル-ジスルフィド等のチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン等のグアニジン系化合物；アセトアルデヒド-アニリン縮合物、ブチルアルデヒド-

50

アニリン縮合物等のアルデヒドアミン系化合物；2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物；ジエチルチオウレア、ジブチルチオウレア等のチオウレア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム系化合物；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、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合物；ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテート系化合物；その他亜鉛華等を挙げることができる。これらの架橋促進剤は、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)100質量部に対して、通常0.1~20質量部、好ましくは0.2~10質量部の割合で用いられる。

【0082】

・(B-3) SiH基含有化合物

10

SiH基含有化合物(ヒドロシリル基含有化合物)としては、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば、線状、環状、分岐状構造あるいは三次元網目状構造の樹脂状物等でも使用可能であるが、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子に直結した水素原子、すなわちSiH基を含んでいることが必要である。

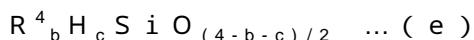
【0083】

架橋剤(B)が(B-3)SiH基含有化合物を含む場合、SiH基含有化合物はエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、通常、0.1~100重量部、好ましくは0.1~75重量部、より好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.2~30重量部、特に好ましくは0.2~20重量部の割合で用いられることが好ましい。上記範囲内であると、接着剤(X)が硬化速度に優れる。一方、100重量部を超える割合でSiH基含有化合物を用いると、コスト的に不利になることがある。

20

【0084】

本発明に係るSiH基含有化合物としては、たとえば、下記一般式(e)



で表わされる化合物を使用することができる。

【0085】

一般式(e)において、R⁴は、脂肪族不飽和結合を除く、炭素原子数1~10、好ましくは炭素原子数1~8の置換または非置換の1価炭化水素基であり、たとえば、前記R¹に例示したアルキル基の他に、フェニル基、ハロゲン置換のアルキル基、たとえばトリフロロプロピル基を例示することができる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

30

【0086】

また、前記一般式(e)中のbは、0**b** < 3、好ましくは0.6 < b < 2.2、特に好ましくは1.5**b** 2であり、cは、0 < c 3、好ましくは0.002 **c** < 2、特に好ましくは0.01 **c** 1であり、かつ、b+cは、0 < b+c 3、好ましくは1.5 < b+c 2.7である。

【0087】

架橋剤(B)の成分として用いることのできる(B-3)SiH基含有化合物は、1分子中のケイ素原子数が、好ましくは2~1000個、特に好ましくは2~300個、最も好ましくは2~200個のオルガノハイドロジエンポリシロキサンであることが好ましく、たとえば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1,3,5,7,8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等のシロキサンオリゴマー；分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジ

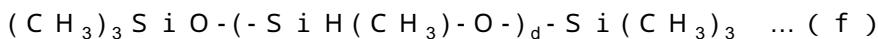
40

50

エンシロキサン共重合体、 $R^4_2(H)SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなり、任意に $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R^4_2SiO_{2/2}$ 単位、 $R^4(H)SiO_{2/2}$ 単位、 $(H)SiO_{3/2}$ または $R^4SiO_{3/2}$ 単位を含み得るシリコーンレジンなどを挙げることができる。

【0088】

分子鎖両末端トリメチルシリコキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシリコサンとしては、たとえば、下記一般式(f)で示される化合物、さらには、下記一般式(f)においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

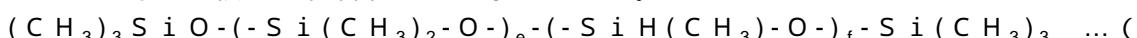


〔式(f)中の d は 2 以上の整数である。〕

10

【0089】

分子鎖両末端トリメチルシリコキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジェンシリコサン共重合体としては、下記一般式(g)で示される化合物、さらには下記一般式(g)においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



〔式(g)中、 e は 1 以上の整数であり、 f は 2 以上の整数である。〕

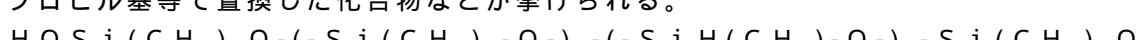
【0090】

分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシリコサンとしては、たとえば下記一般式(h)で示される化合物、さらには下記一般式(h)においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



【0091】

分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジェンシリコサン共重合体としては、たとえば、下記一般式(i)で示される化合物、さらには下記一般式(i)においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



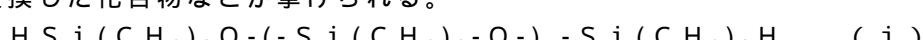
H ... (i)

20

〔式(i)中、 e は 1 以上の整数であり、 f は 2 以上の整数である。〕

【0092】

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシリコキシ基封鎖ジメチルポリシリコサンとしては、たとえば、下記一般式(j)で示される化合物、さらには下記一般式(j)においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

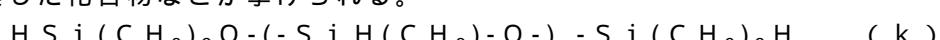


【0093】

なお、式(j)中の e は 1 以上の整数である。

40

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシリコキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシリコサンとしては、たとえば下式(k)で示される化合物、さらには下式(k)においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



〔式(k)中、 e は 1 以上の整数である。〕

【0094】

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシリコキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジェンシリコサン共重合体としては、たとえば下記一般式(l)で示される化合物、さらには下記一般式(l)においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、

50

フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

$H Si(CH_3)_2O - (-Si(CH_3)_2O -)_e - (-SiH(CH_3)O -)_h - Si(CH_3)_2H$
... (1)

[式(1)中、eおよびhは、それぞれ1以上の整数である。]

【0095】

このようなSiH基含有化合物は、公知の方法により製造することができ、たとえば、オクタメチルシクロテトラシロキサンおよび/またはテトラメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となり得るヘキサメチルジシロキサンあるいは1,3-ジハイドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどの、トリオルガノシリル基あるいはジオルガノハイドロジェンシロキシ基を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に、-10 ~ +40 度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。
10

【0096】

このようなSiH基含有化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

架橋剤(B)がSiH基含有化合物を含む場合には、SiH基含有化合物とともに、ヒドロシリル化反応に用いられる触媒を含有することが好ましく、反応を制御する反応抑制剤を含有することも好ましい。

【0097】

(SiH基含有化合物と併用するヒドロシリル化触媒)

20

架橋剤(B)が(B-3)SiH基含有化合物を含む場合には、ヒドロシリル化反応に用いられる触媒(ヒドロシリル化触媒)を含むことも好ましい。

【0098】

ヒドロシリル化触媒は、付加反応触媒であり、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)中のアルケニル基と、SiH基含有化合物のSiH基との付加反応(アルケンのヒドロシリル化反応)を促進するものであれば特に制限はなく、たとえば、白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族元素よりなる付加反応触媒(周期律表8族金属、8族金属錯体、8族金属化合物等の8族金属系触媒)を挙げることができる。また、本発明では、周期律表8族元素金属と、ビニル基および/またはカルボニル基を含む化合物との錯体を用いることが望ましい。周期律表8族元素金属としては、白金が特に好ましい。
30

【0099】

白金系触媒は、通常、付加硬化型の硬化に使用される公知のものでよく、たとえば米国特許第2,970,150号明細書に記載の微粉末金属白金触媒、米国特許第2,823,218号明細書に記載の塩化白金酸触媒、米国特許第3,159,601号公報明細書および米国特許第159,662号明細書に記載の白金と炭化水素との錯化合物、米国特許第3,516,946号明細書に記載の塩化白金酸とオレフィンとの錯化合物、米国特許第3,775,452号明細書および米国特許第3,814,780号明細書に記載の白金とビニルシロキサンとの錯化合物などが挙げられる。より具体的には、白金の単体(白金黒)、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、あるいはアルミナ、シリカ等の担体に白金の担体を担持させたものなどが挙げられる。
40

【0100】

ビニル基を含む化合物としては、ビニル基含有オルガノシロキサンが好ましい。これらと白金との錯体としては、具体的には、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-ジビニルテトラエチルジシロキサン錯体、白金-ジビニルテトラブロピルジシロキサン錯体、白金-ジビニルテトラブチルジシロキサン錯体、白金-ジビニルテトラフェニルジシロキサン錯体が挙げられる。

【0101】

カルボニル基を含む化合物としては、カルボニル、オクタナル等が好ましい。これらと白金との錯体としては、具体的には、白金-カルボニル錯体、白金-オクタナル錯体、白
50

金 - カルボニルブチル環状シロキサン錯体、白金 - カルボニルフェニル環状シロキサン錯体などが挙げられる。

【0102】

ビニル基含有オルガノシロキサンの中でも、ビニル基含有環状オルガノシロキサンが好ましい。これらと白金との錯体としては、白金 - ビニルメチル環状シロキサン錯体、白金 - ビニルエチル環状シロキサン錯体、白金 - ビニルプロピル環状シロキサン錯体が挙げられる。ビニル基含有オルガノシロキサンは、それ自体を金属に対する配位子としてもよいが、他の配位子を配位させる際の溶媒として用いてもよい。ビニル基含有オルガノシロキサンを溶媒として用い、前述のカルボニル基を含む化合物を配位子とする錯体は、ヒドロシリル化触媒として、特に好ましい。

10

【0103】

このような錯体としては、具体的には、白金 - カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液、白金 - カルボニル錯体のビニルエチル環状シロキサン溶液、白金 - カルボニル錯体のビニルプロピル環状シロキサン溶液、白金 - カルボニル錯体のジビニルテトラメチルジシロキサン溶液、白金 - カルボニル錯体のジビニルテトラエチルジシロキサン溶液、白金 - カルボニル錯体のジビニルテトラブチルジシロキサン溶液、白金 - カルボニル錯体のジビニルテトラフェニルジシロキサン溶液が挙げられる。

【0104】

これらの錯体からなるヒドロシリル化触媒は、ビニル基および／またはカルボニル基を含む化合物以外の成分を更に含んでいてもよい。たとえばビニル基および／またはカルボニル基を含む化合物以外の溶媒を含んでいてもよい。これらの溶媒としては、各種アルコールや、キシレン等を挙げができるが、これらに制限されるものではない。

20

【0105】

アルコールとしては、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシリアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール等の脂肪族飽和アルコール類；アリルアルコール、クロチルアルコール等の脂肪族不飽和アルコール類；シクロペンタノール、シクロヘキサノール等の脂環式アルコール類；ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等の芳香族アルコール類；フルフリルアルコール等の複素環式アルコール類などが挙げられる。

30

【0106】

アルコールを溶媒として用いた例として、白金 - オクタナル／オクタノール錯体が挙げられる。これらの溶媒を含むことにより、触媒の取扱いや、ゴム組成物への混合が容易になる等の利点が生ずる。以上に挙げた各種のヒドロシリル化触媒のうちで、白金 - カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液（中でも下記化学式1で示される錯体が好ましい）、白金 - ビニルメチル環状シロキサン錯体（中でも下記化学式2で示される錯体が好ましい）、白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（中でも下記化学式3で示される錯体が好ましい）、白金 - オクタナル／オクタノール錯体等が実用上好ましく、その中でも、白金 - カルボニルビニルメチル環状シロキサン錯体が特に好ましい。

40

【0107】

化学式1： $Pt^0 \cdot CO \cdot (CH_2=CH(Me)SiO)_4$

化学式2： $Pt^0 \cdot (CH_2=CH(Me)SiO)_4$

化学式3： $Pt^0 \cdot 1.5[(CH_2=CH(Me)_2Si)_2O]$

パラジウム系触媒は、パラジウム、パラジウム化合物、塩化パラジウム酸等からなり、また、ロジウム系触媒は、ロジウム、ロジウム化合物、塩化ロジウム酸等からなる。

【0108】

50

上記以外のヒドロシリル化触媒としては、ルイス酸、コバルトカルボニルなどが挙げられる。

これらの触媒は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

これらの触媒に含まれる周期律表8族元素金属（好ましくは白金）の割合は、通常0.1～10重量%、好ましくは1～5重量%、さらに好ましくは2～4重量%ある。

架橋剤（B-3）がヒドロシリル化触媒を含む場合、触媒は、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体（A）100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、さらに好ましくは0.1～3重量部の割合で用いられる。10重量部を超える割合で用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0109】

10

ヒドロシリル化反応に用いられる触媒を上記範囲内で用いると、加工性、硬化速度に優れる接着剤（X）を形成できる。

本発明に係る接着剤（X）の成分である架橋剤（B）は、前記（B-1）、（B-2）および（B-3）を単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。また架橋剤（B）には、前記（B-1）、（B-2）および（B-3）に加えて、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体（A）を架橋できるこれら以外の架橋剤が含まれていてもよい。前記（B-1）、（B-2）および（B-3）以外の架橋剤としては、たとえば、通常EPR、EPDMに用いられるキノイド架橋剤、樹脂架橋剤等が挙げられる。また架橋剤（B）には、上述した以外の架橋助剤が含まれていてもよい。接着剤（X）がこのような架橋剤（B）を含む場合には、少なくとも一方がゴム成形体である被着体同士の接着性が特に良好である。

20

【0110】

本発明では、架橋剤（B）が、上記架橋剤（B-1）、（B-2）および（B-3）のうちでも、上記架橋剤（B-1）または（B-3）であることが好ましく、上記架橋剤（B-1）であることが特に好ましい。接着剤（X）を構成する架橋剤（B）として、有機過酸化物およびアリル化合物系架橋助剤である（B-1）を用いた場合には、被着体である種々のゴム成形体の接着強度が良好であり、また接着速度が速い接着剤（X）を得ることができ、これにより前記被着体（1）と被着体（2）とが強固に接着したゴム接着体を特に容易に製造することができる。また架橋剤（B-1）としては、上記一般式（a）および／または上記一般式（b）で表される有機過酸化物と、上記式（c）および／または（d）で表される架橋助剤とを含むことが特に好ましい。

30

【0111】

添加剤

本発明に係る接着剤（X）は、上述したエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体（A）と、架橋剤（B）とに加えて、所望の性状に応じて各種添加剤を適宜添加したものであってもよい。

【0112】

添加剤としては、EPDM等に配合できる各種添加剤が挙げられる。たとえば、消泡剤、反応抑制剤、シランカップリング剤、可塑剤、安定剤、粘着性付与剤、補強剤、充填剤などが挙げられる。

40

【0113】

（消泡剤）

本発明に係る接着剤（X）に添加することのできる消泡剤としては、非水系用に用いられる物が使用でき、代表的なものとしてジメチルポリシロキサン等のシリコーン系、変性ブタジエン系、ポリエーテル系、アクリル系、ビニル系、及びそれらの混合系を挙げることができる。これらは、信越シリコーン、東レ・ダウコーニング、花王、三洋化成、楠本化成、日新化学研究所等から入手できる。

【0114】

本発明に係る接着剤（X）が消泡剤を含む場合は、接着剤（X）の調製時、および接着剤（X）を被着体表面に塗布する際、および貼り合わせ、架橋の各工程において、被着体

50

間に空気が入ることによる発泡を抑制することができ、作業効率の向上が見込まれる。

【0115】

接着剤(X)が消泡剤を含む場合は、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対し、0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部、より好ましくは0.2~1.0重量部の範囲とすることができる。

【0116】

(反応抑制剤)

本発明に係る接着剤(X)は、任意成分として、本発明の目的を損なわない範囲で公知の反応抑制剤を含んでもよい。本発明に係る接着剤(X)は、通常、被着体表面に塗布後に被着体同士を張り合わせ、架橋を行う態様で用いることができるが、必要に応じて反応抑制剤を含むことにより反応の程度および速度を適切に制御することができる。10

【0117】

反応抑制剤としては、特に限定されないが、たとえば、ベンゾトリアゾール、エチニル基含有アルコール(たとえば、1-エチニル-2-エチル-1-ヘキサノール、エチニルシクロヘキサノール)、アクリロニトリル、アミド化合物(たとえば、N,N-ジアリルセトアミド、N,N-ジアリルベンズアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-o-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-m-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-p-フタル酸ジアミドなど)、イオウ、リン、窒素、アミン化合物、イオウ化合物、リン化合物、スズ、スズ化合物、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、ハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物などが挙げられる。20

【0118】

これらの反応抑制剤は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

接着剤(X)が反応抑制剤を含む場合は、特に限定されないが、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、通常0~50重量部、好ましくは0.0001~50重量部、より好ましくは0.0001~30重量部、さらに好ましくは0.0001~20重量部、特に好ましくは0.0001~10重量部、最も好ましくは0.0001~5重量部の割合で用いられる。50重量部以下の割合で用いると、架橋速度が適度で、接着剤(X)を用いての被着体の接着が好適に行われる。50重量部を超えると、コスト的に不利になることがある。

【0119】

(シランカップリング剤)

本発明に係る接着剤(X)は、任意成分として、本発明の目的を損なわない範囲で公知のシランカップリング剤を含有することができる。シランカップリング剤は、通常、さらに自己接着性を向上させる目的として用いられる。シランカップリング剤としては、アクリル(メタクリル)官能性シランカップリング剤、エポキシ官能性シランカップリング剤、アミノ(イミノ)官能性シランカップリング剤などが挙げられる。30

【0120】

アクリル(メタクリル)官能性シランカップリング剤の具体例としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。40

【0121】

エポキシ官能性シランカップリング剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0122】

アミノ(イミノ)官能性シランカップリング剤の具体例としては、H₂NCH₂CH₂CH₂C

50

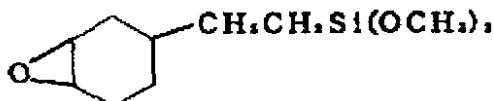
$H_2Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 H_2NC
 $H_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH$
 $(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_5)_3$ 等のアミノ基および(または)イミノ基含有アルコキシシラン；前記アミノ基および(または)イミノ基含有アルコキシシランと、

【0123】

【化9】



10



のようなエポキシシラン化合物との反応生成物；前記アミノ基および(または)イミノ基含有アルコキシシランと、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ のようなメタクリルオキシシラン化合物との反応生成物などが挙げられる。

【0124】

接着剤(X)がシランカップリング剤を含む場合は、特に限定されないが、エチレン・
-オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは0.01~
10重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられる。

20

【0125】

(可塑剤)

本発明に係る接着剤(X)は、任意成分として、本発明の目的を損なわない範囲で公知の可塑剤を含有することができる。

【0126】

具体的には、例えば、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、-オレフィン、-オレフィンのオリゴマー、末端に官能基を有する-オレフィンまたはそのオリゴマー、エチレンと-オレフィンのコオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン、ホワイトオイル、ペトロラタム、潤滑油、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トル油；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質；フタル酸誘導体、イソフタル酸誘導体、テトラヒドロフタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、アゼライン酸誘導体、セバシン酸誘導体、ドデカン-2-酸誘導体、マレイン酸誘導体、フマル酸誘導体、トリメリット酸誘導体、ピロメリット酸誘導体、クエン酸誘導体、イタコン酸誘導体、オレイン酸誘導体、リシノール酸誘導体、ステアリン酸誘導体、リン酸誘導体、スルホン酸誘導体、グリセリン誘導体、グルタル酸誘導体、エポキシ誘導体、グリコール誘導体、パラフィン誘導体、シリコーンオイルなどを挙げることができる。

30

【0127】

中でも、シリレーション(シリル化)反応を阻害しない、-オレフィン、-オレフィンのオリゴマー、末端に官能基を有する-オレフィンまたはそのオリゴマー、エチレンと-オレフィンのコオリゴマー、プロセスオイル、パラフィン誘導体が好ましく用いられ、特にパラフィン系プロセスオイル、-オレフィン、-オレフィンのオリゴマー、末端に官能基を有する-オレフィンまたはそのオリゴマー、エチレンと-オレフィンとのコオリゴマーが好ましく用いられる。特に、ヒドロシリル化反応を阻害しない可塑剤が好ましく、具体的には、硫黄化合物、チッソ化合物、アミン化合物、燐化合物の含有量が100ppm以下である可塑剤が好ましい。

40

【0128】

50

本発明に係る接着剤(X)が可塑剤を含む場合は、特に限定されないが、エチレン・オレフィン・ポリエン共重合体(A) 100重量部に対して、通常 0 ~ 1000重量部、好ましくは 1 ~ 1000重量部、より好ましくは 5 ~ 800重量部、さらに好ましくは 10 ~ 700重量部、特に好ましくは 20 ~ 500重量部、最も好ましくは 30 ~ 300重量部の割合で用いられる。上記割合で用いると、流動性が向上し塗布性が向上する。

【 0129 】

(安定剤)

本発明に係る接着剤(X)は、任意成分として、本発明の目的を損なわない範囲で公知の各種安定剤を含有することができる。

【 0130 】

必要に応じて用いられる安定剤としては、たとえば耐熱安定剤、耐候安定剤、ヒンダードアミン系安定剤などが挙げられる。本発明で必要に応じて用いられる耐熱安定剤としては、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤が挙げられる。

【 0131 】

フェノール系安定剤としては、従来から安定剤として使用されているフェノール系の安定剤が特に限定されることなく用いられる。フェノール系安定剤としては、具体的には、

- (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリルエステル、テトラキス [メチレン - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - t - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、d 1 - - トコフェロール、トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 - ヒドロキシ - 4 - t - ブチルベンジル) イソシアヌレート、トリス [(3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、3 , 9 - ビス [1 , 1 - ジメチル - 2 - { - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ } エチル] - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカンが好ましい。

【 0132 】

フェノール系安定剤としては市販品を使用することもでき、たとえばイルガノクス 1010 (Irganox 1010 、チバガイギー社、商標) 、イルガノクス 1035 (Irganox 1035 、チバガイギー社、商標) 、イルガノクス 1076 (Irganox 1076 、チバガイギー社、商標) 、イルガノクス 1135 (Irganox 1135 、チバガイギー社、商標) 、イルガノクス 1330 (Irganox 1330 、チバガイギー社、商標) 、イルガノクス 3114 (Irganox 3114 、チバガイギー社、商標) 、イルガノクス 3125 (Irganox 3125 、チバガイギー社、商標) 、BHT (武田薬品工業 (株) 、商標) 、シアノクス 1790 (Cyanox 1790 、サイアナミド社、商標) 、スミライザー GA - 80 (Sumilizer GA - 80 、住友化学 (株) 、商標) 、ビタミン E (エーザイ (株)) などが挙げられる。これらのフェノール系安定剤は、単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【 0133 】

フェノール系安定剤の配合量は、前記エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体(A) 100重量部に対して、0 . 01 ~ 20重量部、好ましくは 0 . 05 ~ 10重量部、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 3重量部とするのが望ましい。フェノール系安定剤の含有量が、エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体(A) 100重量部に対して上記のような範囲内にあると、耐熱性、耐老化性などの安定性の向上効果が高く、また安定剤の費用が廉価に抑えられる。

【 0134 】

リン系安定剤としては、従来から安定剤として使用されているリン系の安定剤が特に限定されることなく用いられる。リン系安定剤としては市販品を使用することもでき、たとえばイルガフオス 168 (Irgafos 168 、チバガイギー社、商標) 、イルガフオス 12 (Irgafos 12 、チバガイギー社、商標) 、イルガフオス 38 (Irgaf

10

20

30

30

40

50

o s 3 8、チバガイギー社、商標)、マーク329K (Mark 329K、旭電化(株)、商標)、マークP E P 3 6 (Mark PEP 36、旭電化(株)、商標)、マークP E P - 8 (Mark PEP - 8、旭電化(株)、商標)、Sandstab P - E P Q (クラリアント社、商標)、ウェ斯顿618 (Weston 618、GE社、商標)、ウェ斯顿619G (Weston 619G、GE社、商標)、ウェ斯顿-624 (Weston - 624、GE社、商標)などが挙げられる。これらのリン系安定剤は、単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0135】

リン系安定剤の配合量は、前記エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部とするのが望ましい。リン系安定剤の含有量が、エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、上記のような範囲内にあると、耐熱性、耐老化性などの安定性の向上効果が高く、また安定剤の費用が廉価に抑えられ、エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体(A)の性質、たとえば耐熱性などが低下することもない。

【0136】

イオウ系安定剤としては、従来から安定剤として使用されているイオウ系の安定剤が特に限定されることなく用いられる。イオウ系安定剤としては、具体的には、ジラウリル・ジミリストル・ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネートおよびブチル・オクチル・ラウリル・ステアリルなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(たとえばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(たとえばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)などが挙げられる。

【0137】

イオウ系安定剤としては市販品を使用することもでき、たとえばD S T P (ヨシトミ)(吉富製薬(株)社、商標)、D L T P (ヨシトミ)(吉富製薬(株)社、商標)、D L T O I B (吉富製薬(株)社、商標)、D M T P (ヨシトミ)(吉富製薬(株)社、商標)、Seenox 412S(白石カルシウム(株)社、商標)、Cyanox 1212(サイアナミド社、商標)などが挙げられる。これらのイオウ系安定剤は、単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。

【0138】

イオウ系安定剤の配合量は、前記エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部とするのが望ましい。イオウ系安定剤の含有量が、エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して上記のような範囲内にあると、耐熱性、耐老化性などの安定性の向上効果が高く、また安定剤の費用が廉価に抑えられ、エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体(A)の性質、たとえば耐熱性などが低下することもない。

【0139】

本発明で必要に応じて用いられる耐候安定剤は、紫外線吸収剤と光安定剤とに大別される。

紫外線吸収剤としては、具体的には、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0140】

紫外線吸収剤は、前記エチレン・ - オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部の割合で用いられる。光安定剤としては、従来公知の光安定剤を用いることができ、中でもヒンダードアミン系光安定剤(H A L S ; H i n d e r e d A m i n e L i g h t S t a b i l i z e r s)が好ましく用いられる。ヒンダードアミ

10

20

30

40

50

ン系光安定剤としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

【0141】

ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ{[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2-4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(3,3,5,5-テトラメチルピペラジノン)、ミックスト{2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル/-,-,-,-テトラメチル-3-9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン]ジエチル}-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ{[6-N-モルホリル-1,3,5-トリアジン-2-4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}及び、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジプロモエタンとの縮合物。
10

【0142】

これらのヒンダードアミン系光安定剤は、単独あるいは組み合わせて用いられる。

ヒンダードアミン系光安定剤の配合量は、前記エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部とするのが望ましい。ヒンダードアミン系光安定剤の含有量が、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して上記のような範囲内にあると、耐熱性、耐老化性などの安定性の向上効果が高く、また光安定剤の費用が廉価に抑えられる。
20

【0143】

(補強剤)

本発明に係る接着剤(X)は、任意成分として、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の補強剤を含有してもよい。

【0144】

補強剤としては、引張強度、引き裂き強度、耐摩耗性などの機械的性質を高める目的で用いられる公知のゴム補強剤を適宜用いることができ、具体的には、たとえば、S R F、G P F、F E F、H A F、I S A F、S A F、F T、M T等のカーボンブラック、シランカップリング剤などにより表面処理が施されているこれらのカーボンブラック、微粉ケイ酸、シリカなどが挙げられる。
30

【0145】

(充填剤)

本発明に係る接着剤(X)は、任意成分として、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の充填剤を含有してもよい。

【0146】

充填剤としては、無機充填剤および有機充填剤のいずれも用いることができ、具体的には、有機フィラー、無機フィラー、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。
40

【0147】

その他の配合成分

本発明に係る接着剤(X)は、本発明の目的を損なわない範囲で、上述したエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)、架橋剤(B)および必要に応じて添加される添加剤に加えて、共重合体(A)以外の樹脂成分、溶媒などの、他の配合成分を含有してもよい。

【0148】

50

共重合体(A)以外の樹脂成分としては、特に限定されるものではないが、たとえば、25における粘度が5,000Pa·s以上であるエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体などが挙げられる。

【0149】

溶媒としては、接着剤を構成する各成分との相溶性あるいは分散性に優れる溶媒を適宜用いることができるが、本発明に係る接着剤においては、溶媒の含有量は少ないことが好ましく、実質的に溶媒を含有しないことがより好ましい。

【0150】

本発明に係る接着剤(X)は、25での粘度が、1Pa·s以上、5,000Pa·s未満の範囲であるエチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(A)を主成分として含むものであり、実質的に液状である。このような接着剤(X)は、実質的に有機溶媒などの溶媒を含まないことが好ましい。

10

【0151】

本発明に係る接着剤(X)は、接着剤(X)を適用する被着体の形状および材質などに応じて適切な塗布性能を有するよう、配合成分の粘度および量比を調整して製造することができる。

【0152】

接着剤(X)の25での粘度は、特に限定されるものではないが、通常0.1Pa·s以上、2000Pa·s未満の範囲であり、好ましくは0.2Pa·s以上、1000Pa·s未満の範囲である。

20

【0153】

本発明に係る接着剤(X)は、ゴム接着体の製造に好適に用いられ、被着体が従来強固な接着が困難であったイオウ加硫ゴム成形体である場合にも、良好な接着性を示す。本発明に係る接着剤(X)は、接着する被着体の少なくとも一方の接着面に塗布して貼り合わせた後、加熱により架橋することにより高度な接着性をもたらすことができる。

【0154】

<被着体(1)>

本発明のゴム接着体を構成する被着体(1)は、ゴム成形体である。

被着体(1)を構成するゴム成分としては、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)などのイソブレン系ゴム、ブタジエンゴム(BR)、スチレン・ブタジエンゴム(SB R)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、クロロブレンゴム(CR)などの共役ジエン系ゴム；エチレン・プロピレンランダム共重合体ゴム(EPR)、エチレン・-オレフィン・ポリエン共重合体(たとえば EPMなど)などのエチレン・-オレフィン系共重合体ゴムを挙げることができ、これらが1種単独で含まれていてもよく、2種以上組み合わせて含まれていてもよい。

30

【0155】

これらのゴム成分は、架橋されていても非架橋であってもよいが、架橋されていることが好ましく、特にイオウあるいはイオウ系化合物を用いて架橋されていることが好ましい。

【0156】

40

被着体(1)には、ゴム成分に加えて、従来公知の配合剤、例えば、補強剤、充填剤、軟化剤、架橋剤、架橋促進剤、架橋助剤、加工助剤、顔料、老化防止剤等、通常ゴムの製造に使用される添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合されていてもよい。

【0157】

被着体(1)に含まれるゴム成分が架橋剤を用いて架橋されているか、または架橋剤を含む場合、架橋剤としては、イオウ系化合物および有機過酸化物等の公知の架橋剤を挙げることができ、具体的には、上述した接着剤(X)に含まれる架橋剤(B)として例示の架橋剤を挙げができる。架橋剤としてはこのうち、イオウ、塩化イオウ、二塩化イオウ、モルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチラムジスルフィド、ジチオカルバミン酸セレン等のイオウ系架橋剤が好ましい。また、被

50

着体(1)に含まれるゴム成分には、架橋剤(B)に添加できるものとして例示したような架橋助剤が用いられていてもよい。

【0158】

本発明に係るゴム接着体において、ゴム成形体である被着体(1)が架橋ゴム成形体である場合、あらかじめ架橋された成形体であってもよく、また、接着剤による接着を行う際に接着剤とともに架橋されたものであってもよい。架橋ゴム成形体のうちでは、イオウなどのイオウ系架橋剤を用いて架橋されたゴム成形体であるのが特に好ましい。

【0159】

被着体(1)としては、特に限定されることなく、ゴム組成物を成形する公知の方法で成形されたものをいずれも用いることができる。

被着体(1)の形状は、どのようなものであってもよく、被着体(2)との接着面が平面状であっても複雑な形状を有していてもよい。被着体(1)の形状がシート状であると、接着剤(X)の塗布が容易で、また塗布後の接着剤(X)の架橋が容易かつ均質となるため好ましい。

【0160】

<被着体(2)>

本発明に係るゴム接着体を構成する被着体(2)は、ゴム成形体であってもよく、ゴム以外の材質のものから形成された成形体であってもよい。ゴム成形体としては、被着体(1)と同様のものが挙げられる。被着体(2)がゴム以外の材質から形成された成形体である場合、ゴム成形体である被着体(1)との接着体を形成できるものであればその材質は特に限定されず、どのようなものであってもよい。

【0161】

被着体(2)の材質としては、ゴム、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、金属、セラミック、ガラス、木材、紙、布、これらの複合体などどのようなものであってもよいが、ゴム、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂あるいはこれらを含む複合体が好ましく、ゴムであることがより好ましく、架橋ゴムであることがさらに好ましく、イオウ架橋ゴムであることが特に好ましい。

【0162】

本発明に係るゴム接着体は、被着体(1)と被着体(2)とが接着して接着体を形成するものであればよく、被着体(1)および被着体(2)がそれぞれどのような形状であってもよい。本発明では、被着体(1)と被着体(2)とを接着する接着剤として、塗布性に優れた上述の接着剤(X)を用いるため、接着面が複雑な形状であっても、容易に接着体を製造することができる。

【0163】

被着体(1)および被着体(2)の形状は、両者を接着できる形状であればどのようなものであってもよく、特に限定されるものではない。またその接着面の形状についても、接着可能な形状であれば両者ともに特に限定されるものではなく、平面状、曲面状、多孔体、織布状、凹凸状など所望の形状を採用することができる。

【0164】

本発明では、ゴム接着体を構成する被着体(1)および被着体(2)のいずれか一方、好ましくは両方がシート状であることが好ましい。被着体(1)および被着体(2)の少なくとも一方がシート状である場合には、両者の貼り合わせが容易であるうえ、接着剤を架橋する段階において、熱が均一に伝わり均一な架橋が容易かつ短時間で行われ、接着性にも優れるため好ましい。ゴム接着体が、シート状の架橋ゴム成形体である被着体(1)および被着体(2)から形成されている場合には、特に接着性が優れるものとなるため好ましい。

【0165】

<ゴム接着体の製造>

本発明のゴム接着体の製造方法では、上述した接着剤(X)を用いて、上述した被着体(1)と被着体(2)とを接着してゴム接着体を製造する。

10

20

30

40

50

【0166】

ゴム接着体の製造方法では、接着剤(X)を被着体の接着面に塗布する工程、被着体同士を接着剤(X)を介して貼り合わせる工程、および、接着剤(X)を架橋する工程を有している。

【0167】塗布工程

塗布工程は、上述した接着剤(X)、すなわち25までの粘度が、1Pa·s以上、5,000Pa·s未満の範囲であるエチレン・オレフィン・ポリエン共重合体(A)と、架橋剤(B)とを含む接着剤(X)を、被着体(1)および被着体(2)のいずれか一方または両方の接着面に塗布する工程である。

10

【0168】

接着剤(X)は、塗布する被着体の接着面の形状および材質などに応じて、塗布しやすい特性となるよう調製したものであることが好ましい。

接着剤(X)の塗布の方法は特に限定されるものではなく、刷毛、ロール、ヘラ、スポンジ、噴霧、バーコーターなどにより公知の方法で塗布することができる。

塗布量は特に限定されるものではなく、良好な接着性が得られる量を適宜選択することができる。

【0169】貼り合わせ工程

貼り合わせ工程は、少なくとも一方の接着面に接着剤(X)を塗布する塗布工程を経た被着体(1)および被着体(2)を、接着剤(X)を介して接着面同士を密着させることにより行うことができる。貼り合わせ工程においては、単に接着面同士を接着剤(X)を介して接触させるだけでもよいが、加圧を伴うことが好ましい。

20

【0170】架橋工程

架橋工程においては、被着体(1)および被着体(2)を接着剤(X)を介して貼り合わせた状態で、接着剤(X)の架橋を行う。接着剤(X)の架橋は、接着剤(X)中に含まれる架橋剤(B)の種類および量にもよるが、接着剤(X)部に架橋に十分な熱を付与することで容易に行うことができる。接着剤(X)の架橋は、ゴム接着体全体を加熱することにより行ってもよく、接着剤塗布部およびその周辺のみが熱せられる条件で加熱することにより行ってもよい。

30

【0171】

架橋工程は、特に限定されるわけではないが、加圧下で行うことが、強固な接着性を得やすいため好ましい。加圧条件は特に限定されるものではないが、通常0.01~5MPa、好ましくは1~3MPaの範囲であることが望ましい。架橋工程における加圧は、接着剤(X)を介した接着面に圧力がかかる方法で行えばよく、たとえば、プレス、ロールプレスなどの方法を好ましく採用することができる。

【実施例】**【0172】**

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本発明において、各物性は次のようにして測定あるいは評価した。

40

【0173】

・粘度(Pa·s)

JIS K 7117-2に準拠し、東機産業(株)社製E型粘度計(TVW-25)を用いて、コーンプレート(角度:1度×R24mm、若しくは3度×R14mm)、回転数:0.1~100rpm、試料量:0.6~1.0gの条件にて25で測定し、30秒以上同じ値を示した数値を粘度とした。

【0174】

・施工性(塗布性)

50

接着剤が十分な流動性を有し、ヘラを用いて被着体の塗布面に何ら困難性なく塗布できたものを良()、塗布できなかつたものを不良(×)と評価した。

【0175】

・環境衛生性

接着体であるゴム積層体を、80°のホットプレート上に置いて5分間保持したときに、溶媒臭がしたものを見出さないものを良()、溶媒臭が見出されたものを不良(×)と評価した。

【0176】

・接着性

接着体であるゴム積層体の接着強度を評価した。評価方法は、接着体であるEPM成型シートの接着界面部にカッターで切り込みを入れ、その部分をきっかけに片側のEPM成型シートを180度ピールで剥離することで評価した。剥離する際に、樹脂部が凝集破壊するものを良()。凝集破壊せずに、素直に剥がれるものを不良(×)、剥がれるが抵抗があるものをやや不良()と評価した。

【0177】

[実施例1]

<エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体(A-1)の製造>

攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器(攪拌回転数=250 rpm)を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネン(以下、VNBと略す)との三元共重合を行った。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを42リットル、エチレンを2.1kg、プロピレンを1.9kg、VNBを400gの速度で、水素を515リットル、触媒としてVOCl₃を280ミリモル、Al(Et)₂C₁を840ミリモル、Al(Et)_{1.5}C_{1.5}を840ミリモルの速度で連続的に供給した。また、重合温度は45°、重合圧力は7.5kgf/cm²(0.75MPa)とした。

【0178】

以上に述べたような条件で共重合反応を行うと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体(A-1)が均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離した後、55°で48時間真空乾燥を行った。

【0179】

得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体(A-1)は、エチレン単位[i]/-オレフィン単位[ii]のモル比([i]/[ii])が61.5mol% / 37.0mol%、ヨウ素値が10.0g / 100g、極限粘度[η](135デカルン溶液中)が0.27(dL/g)、Mn:3160、粘度が830Pa·sであった。

【0180】

<接着剤の調製>

上記で得たエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体(A-1)100重量部と、架橋剤として有機過酸化物である2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(商品名:カヤヘキサAD、化薬アクゾ社製)3重量部および架橋助剤のトリアリルイソシアヌレート(TAIC(登録商標)、日本化成(株)製)1重量部とを、攪拌機((株)THINKY社製 あわとり練太郎(登録商標)ARE-250)を用いて、常温下で、2000rpmで10分間攪拌して混合し、次いで2200rpmで1分間脱泡を実施して、液状EPM接着剤Aを得た。

【0181】

<接着体の製造>

被着体として、カーボン配合系のイオウ加硫で成形されたEPM成型シート(50mm × 50mm、厚さ2mm)2枚を用意した。このうち1枚のEPM成型シートの片面に、1gの前記液状EPM接着剤Aを垂らし、ヘラを用いてシート全面に均一になるよ

10

20

30

40

50

う引き伸ばして塗布した。このようにして接着剤Aを塗布したE P D M成形シートに、塗布した接着剤Aを介して、もう1枚のE P D M成形シート（接着剤塗布なし）を貼り合わせて積層した。これを圧力1 M P a、温度170°、時間30分間の条件で架橋して、積層体である接着体を得た。

評価結果を表1に示す。

【0182】

[実施例2]

<エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体（A-2）の製造>

攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器（攪拌回転数=250 r p m）を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネン（以下、V N Bと略す）との三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを1.3 k g、プロピレンを2.5 k g、V N Bを130 gの速度で、また、水素を30リットル、触媒としてVO(OEt)Cl₂を23ミリモル、A1(Et)_{1.5}Cl_{1.5}を161ミリモルの速度で連続的に供給した。上記および表1に記載の条件下で共重合反応を行ない、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体（A-2）を均一溶液状態で得た。その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55°で48時間真空乾燥を行なった。

10

20

【0183】

得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体（A-2）は、エチレン単位〔i〕/-オレフィン単位〔ii〕のモル比（〔i〕/〔ii〕）が63.5 mol% / 33.0 mol%、ヨウ素価が23.5 g / 100 g、極限粘度（135デカルソニン溶液中）が0.08 d l / g、Mnが920、及び、粘度が10 Pa·sであった。

【0184】

<接着剤の調製>

実施例1の接着剤の調製において、共重合体（A-1）に替えて、上記で得たエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体（A-2）を用いたことの他は同様にして、液状E P D M接着剤Bを得た。

30

【0185】

<接着体の製造>

実施例1の接着体の製造において、接着剤Aに替えて、上記で得た液状E P D M接着剤Bを用いたことの他は同様にして、積層体である接着体を得た。

評価結果を表1に示す。

【実施例3】

【0186】

<接着剤の調製>

実施例1で得たエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体（A-1）100重量部と、架橋剤としてイオウ（1.5重量部）と架橋助剤の2-メルカプトベンゾチアゾール（商品名：サンセラーM、三新化学工業（株）製）0.5重量部、テトラメチルチラムジスルフィド（商品名：サンセラーティ、三新化学工業（株）製）1.0重量部および酸化亜鉛5.0重量部を配合し、攪拌機（（株）THINKY社製あわとり練太郎（登録商標）ARE-250）を用いて、常温下で、2000 r p mで10分間攪拌して混合し、次いで2200 r p mで1分間脱泡を実施して、液状E P D M接着剤Cを得た。

40

【0187】

<接着体の製造>

実施例1の接着体の製造において、接着剤Aに替えて、上記で得た液状E P D M接着剤

50

Cを用いたことの他は同様にして、積層体である接着体を得た。

評価結果を表1に示す。

[実施例4]

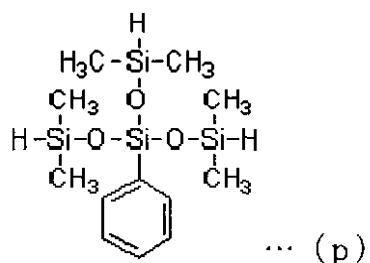
【0188】

<接着剤の調製>

実施例2で得たエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体(A-2)100重量部と、SiH基含有架橋剤(下記式pの化合物、商品名:X93-916、信越化学工業(株)製)4.3重量部、反応抑制剤(下記式qの化合物、商品名:X93-1036、信越化学工業(株)製)およびヒドロシリル化反応触媒(1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン-白金錯体(2%白金触媒)、商品名:X93-1410、信越化学工業(株)製)0.4重量部を配合し、攪拌機((株)THINKY社製 あわとり練太郎(登録商標)ARE-250)を用いて、常温下で、2000rpmで10分間攪拌して混合し、次いで2200rpmで1分間脱泡を実施して、液状EPDM接着剤Dを得た。 10

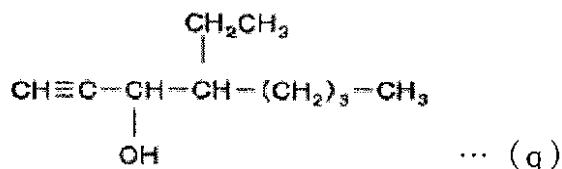
【0189】

【化10】



【0190】

【化11】



【0191】

<接着体の製造>

実施例1の接着体の製造において、接着剤Aに替えて、上記で得た液状EPDM接着剤Dを用い、貼り合わせ・架橋条件を圧力1MPa、温度150℃、時間10分間としたことの他は同様にして、積層体である接着体を得た。

評価結果を表1に示す。

[実施例5]

【0192】

<エチレン・プロピレン・ENB・VNB共重合体(A-3)の製造>

攪拌翼を備えた容積300Lの重合器を用いて連続的に、エチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)および成分5-ビニル-2-ノルボルネン(VNB)からなる四元共重合体の重合反応を95%にて行った。 40

【0193】

重合溶媒としてはヘキサン(フィード量41kg/h)を用いて、エチレンフィード量を5.3kg/h、プロピレンフィード量を5.6kg/h、ENBフィード量を900g/h、VNBフィード量を90g/hとして重合器に連続供給した。重合圧力を1.5MPaに保ちながら主触媒として、(t-ブチルアミド)ジメチル(5-2-メチル-s-インダセン-1-イル)シランチタニウム(II)1,3-ペンタジエンを用いて、0.05mmol/hとなるよう重合器に連続的に供給した。また、共触媒として(C₆H₅)₃CB(C₆F₅)₄を0.25mmol/h、有機アルミニウム化合物としてトリイソブチル 50

アルミニウム(T I B A)を 15 mmol / h となるように、それぞれを重合器に連続的に供給した。

【 0 1 9 4 】

このようにして、エチレン、プロピレン、E N B およびV N B からなる共重合体を、16.6重量%含む重合液を得た。重合器下部から抜き出した重合液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離した後、80度で一昼夜減圧乾燥し、エチレン・プロピレン・E N B ・ V N B 共重合体(A - 3)を得た。

【 0 1 9 5 】

得られた共重合体(A - 3)は、共重合体100モル%中に、エチレン56.1モル%、-オレフィン(プロピレン)41.2モル%を含み、ヨウ素価が1.42 [g / 100 g]、極限粘度[η]が1.59、Mn = 38,000であり、常温で固形(25度)での粘度は5,000 Pa · s を超える)であった。

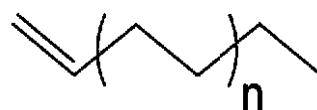
【 0 1 9 6 】

<接着剤の調製>

実施例1で得たエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体(A - 1)100重量部、および、上記で得たエチレン・プロピレン・E N B ・ V N B 共重合体(A - 3)50重量部と、下記化学式(1)においてn = 4である-オレフィン(C12)を主成分とする可塑剤(リニアレン12、出光興産(株)製)175重量部、架橋剤として有機過酸化物である2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(商品名:カヤヘキサAD、化薬アクゾ社製)9重量部および架橋助剤のトリアリルイソシアヌレート(TAIC(登録商標)、日本化成(株)製)1重量部とを、攪拌機((株)THINKY社製 あわとり練太郎(登録商標)ARE-250)を用いて、常温下で、2000 rpmで10分間攪拌して混合し、次いで2200 rpmで1分間脱泡を実施して、液状E P D M接着剤Eを得た。

【 0 1 9 7 】

【 化 1 2 】



… (1)

10

20

30

【 0 1 9 8 】

<接着体の製造>

実施例1の接着体の製造において、接着剤Aに替えて、上記で得た液状E P D M接着剤Eを用いたことの他は同様にして、積層体である接着体を得た。

評価結果を表1に示す。

【 0 1 9 9 】

[比較例 1]

<接着剤の調製>

実施例1で得たエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体(A - 1)100重量部と、架橋剤として有機過酸化物である2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(商品名:カヤヘキサAD、化薬アクゾ社製)3重量部とを配合し、攪拌機((株)THINKY社製 あわとり練太郎(登録商標)ARE-250)を用いて、常温下で、2000 rpmで10分間攪拌して混合し、次いで2200 rpmで1分間脱泡を実施して、液状E P D M接着剤Fを得た。

40

【 0 2 0 0 】

<接着体の製造>

実施例1の接着体の製造において、接着剤Aに替えて、上記で得た液状E P D M接着剤Fを用いたことの他は同様にして、積層体である接着体を得た。

評価結果を表1に示す。

50

【0201】

[比較例2]

<接着体の製造>

被着体として、実施例1で用いたのと同じ、カーボン配合系のイオウ加硫で成形されたE P D M成形シート(50mm×50mm、厚さ2mm)2枚を用意した。このうち1枚のE P D M成形シートの片面に、クロロブレンゴムをトルエン溶媒に固形分で20重量%溶解したもの接着剤Gとして1g塗布し、乾燥した後、もう1枚のE P D M成形シート(接着剤塗布なし)を貼り合わせて積層した。これを圧力1Mpa、温度170℃、時間30分間の条件で架橋して、積層体である接着体を得た。

評価結果を表1に示す。

10

【0202】

【表1】

(表1) 評価結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
環境衛生性	○	○	○	○	○	○	×
施工性(塗布性)	○	○	○	○	○	○	○
接着強度	○	○	○	△	○	×	×

【産業上の利用可能性】

【0203】

本発明に係る接着剤を用いて得た本発明のゴム接着体は、ゴム成形体と他素材、あるいはゴム成形体同士が接着した複合体であり、強固に接着されていることから各種用途に制限なく用いることができる。たとえば、自動車内外装品、航空機・船舶材料、建築材料、電化製品、事務機器、家庭用品、シーリング、パッキン等に好適に用いることができる。

20

フロントページの続き

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開昭58-071971(JP,A)

特開2005-298592(JP,A)

特開2012-012574(JP,A)

特開2010-126668(JP,A)

特開2006-299065(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 25/00-27/00, 27/32

C09J 1/00-201/10

C08F 6/00-246/00, 301/00