

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/146602 A1

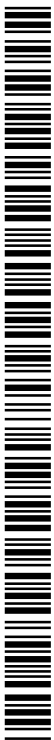
- (51) 国際特許分類:
B32B 25/08 (2006.01) C08J 7/16 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/057259
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 12 日(12.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-068719 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014) JP
- (71) 出願人: N O K 株式会社(NOK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目 1 2
ー 1 5 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 昭寛(SUZUKI Akihiro); 〒6830362
鳥取県西伯郡南部町原 1 0 0 0 番 N O K 株式
会社内 Tottori (JP).
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA Toshio et al.);
〒1410021 東京都品川区上大崎一丁目 1 ー 4
エスティメゾン白金台 4 0 1 吉田特許事務所
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN RUBBER COMPOSITE

(54) 発明の名称: 樹脂ゴム複合体

(57) Abstract: The resin rubber composite results from direct vulcanizing bonding, without an adhesive therebetween, of a perox-
ide-cross-linked non-polar rubber composition, which forms a rubber layer, to a resin molded article at which a polymer film having
radicals has been formed by performing low-pressure plasma processing in a microwave method using a hydrocarbon monomer after
activation by performing low-pressure plasma processing in a microwave method using an active gas at the surface of a poly-
phenylene sulfide resin molded article or using an inert gas at the surface of a polyamide resin molded article. This resin-rubber
composite is effectively used as a drum seal, automotive components such as a side cover seal for a transmission, seismic damping
rubber, a resin/rubber laminate hose, and the like.

(57) 要約: ポリアミド系樹脂成形品の表面を不活性ガスを用いて、またはポリフェニレンサルファイド系
樹脂成形品の表面を活性ガスを用いてマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を行って活性化した後、炭化水
素系モノマーを用いたマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を行い、ラジカルを有する重合膜を形成せしめ
た樹脂成形品に、ゴム層を形成するパーオキサイド架橋性非極性ゴム組成物を、接着剤を介さずに直接加
硫接着させた樹脂ゴム複合体。この樹脂-ゴム複合体は、ドラムシール、トランスミッション用のサイドカ
バー用シール等の自動車部品、防震ゴム、樹脂ゴム積層ホースなどとして有効に用いられる。



WO 2015/146602 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂ゴム複合体

技術分野

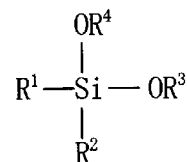
[0001] 本発明は、樹脂ゴム複合体に関する。さらに詳しくは、ポリアミド系樹脂またはポリフェニレンサルファイド系樹脂の成形品とゴムとを接着剤を介さず直接接着させた樹脂ゴム複合体に関する。

背景技術

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

[0003] 一方、接着剤を用いない方法としては、ゴム組成物を基材と反応するような配合とする方法が用いられている。かかる方法では、接着剤は使用しないものの、接着可能な基材が限定されること、また接着に必要な配合とすることにより、ゴム自身の物性を低下させてしまうことがある。

[0004] 特許文献1には、プラズマ処理、コロナ放電処理または紫外線照射処理を施したポリアミド樹脂とアルコキシシラン化合物



R¹, R² : 任意の官能性基

R³, R⁴ : 炭化水素基

を添加したゴム組成物とを、接着剤を介することなく積層し、貼り合わせた樹脂ゴム積層体が記載されている。しかしながら、アルコキシシラン化合物が添加されるゴムとしての天然ゴム、エチレンプロピレンジエンゴムなどの例示はみられるものの、その実施例ではイオウ加硫系のもののみしか示され

ていない。

[0005] 接着剤を使用しないでポリアミド系樹脂成形品と他の成形材料からなる部材とを一体複合化する方法として、これらの少くとも一方を複合物の製造前に接触面にオープンエアープラズマを施し、次いでもう一方の部品を一体成形する方法が特許文献2に記載されている。

[0006] ここで、他の成形材料として加硫されたポリマーコンパウンド、例えばEPDM、天然ゴムのコンパウンドが例示されているが、それは射出成形部材、押出物、圧縮部材等の成形部材または単層シート、複層シート、繊維構造物等であり、これが未加硫ゴムコンパウンドであるという記載はない。

[0007] また、特許文献3には、内側樹脂層とその外周に積層される外側ゴム層とを備えた燃料ホースであって、押出成形によりポリアミド系樹脂、フッ素樹脂等の内側樹脂層を形成した後、外側ゴム層を押出成形するに先立って、内側樹脂層の外周面を減圧下でマイクロ波プラズマ処理することが記載されているが、外層ゴム層を形成する押出成形ゴムとしてEPDMや天然ゴムは例示されているだけである。

[0008] さらに特許文献4には、基材表面上に炭化水素モノマーを用いて低圧プラズマを適用して不飽和結合を有する重合膜を形成し、次いで該重合膜上にゴム組成物を加熱圧着して基材とゴムを接着一体化するゴム系複合材料の製造方法が提案されており、その実施例にはPETシート、ナイロンシート、ナイロン布、ステンレス鋼板などに高周波プラズマ処理を行ってプラズマ重合膜を形成し、これらの基材と硫黄加硫性の天然ゴムおよびポリイソプレンのブレンドゴム組成物とを加熱圧着したゴム系複合材料が開示されているが、いずれも更なる接着強度の改善が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平8－72203号公報

特許文献2：特開2006－205732号公報

特許文献3：特開2008－230244号公報

特許文献4：特開平3－262636号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、樹脂成形品とゴムとを接着剤を介さず有効に直接接着させた樹脂ゴム複合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] かかる本発明の目的は、ポリアミド系樹脂成形品の表面を不活性ガスを用いて、またはポリフェニレンサルファイド系樹脂成形品の表面を活性ガスを用いてマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を行って活性化した後、炭化水素系モノマーを用いたマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を行い、ラジカルを有する重合膜を形成せしめた樹脂成形品に、ゴム層を形成するパーオキシサイド架橋性非極性ゴム組成物を、接着剤を介さずに直接加硫接着させた樹脂ゴム複合体によって達成される。

発明の効果

[0012] 本発明に係る樹脂ゴム複合体は、次のような点での特徴を有する。

(1) 樹脂成形品表面のプラズマ処理による重合膜形成は、マイクロ波を用いた低圧プラズマ処理法によって行われ、同じ低圧プラズマ処理であっても高周波を用いて行った場合には、所望の樹脂-ゴム間接着性を確保することができない。

(2) 後記比較例1に示される通り、ポリアミド系樹脂成形品またはポリフェニレンサルファイド系樹脂の代りに、ポリイミド樹脂を用いた場合には、樹脂-EPDM間の接着性を殆ど得ることができない。

(3) ポリアミド系樹脂成形品またはポリフェニレンサルファイド系樹脂の表面に加硫接着されるゴムとしては、パーオキシサイド架橋性非極性ゴムが用いられ、他の架橋性基を有する非極性ゴムであるイオウ加硫性非極性ゴムを用いた場合には、後記比較例10および11に示される如く、接着性試験において接着強度は0 N/mmであり、したがってゴム残率は0%となってしまう

。

(4) ポリアミド系樹脂成形品またはポリフェニレンサルファイド系樹脂の表面に加硫接着されるゴムとして、極性ゴムであるフッ素ゴムまたは水素化ニトリルゴムを用いた場合には、パーオキサイド架橋性ゴムであっても後記比較例 1 2 および 1 3 に示される如く、接着性試験において接着強度は 0.3～2.3 N/mm であり、ゴム残率は 0 % となってしまう。

発明を実施するための形態

[0013] マイクロ波低圧プラズマ処理される樹脂としては、ポリアミド系樹脂またはポリフェニレンサルファイド系樹脂が用いられ、これらはその物性を確保すべくガラスファイバー等の充填剤が適宜添加されたものも用いることができる。

[0014] 代表的なポリアミド(PA)の種類およびモノマーとしては次のようなものが挙げられる。

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

[0015] この他に、PA613、3T、PA810、PA812、PA1010、PA1012、PA1212、PAPACM12 等も用いられる。これらのポリアミド系樹脂は、単独でまたは組合せて用いられ、さらにはその目的が損なわれない範囲内において、他の樹脂、例えばポリプロピレン等とブレンドして用いることもできる。

[0016] ポリフェニレンサルファイド系樹脂としては、架橋型、部分架橋型またはリニア型の各タイプのものがあり、これらの中では架橋型が一番低分子量のポリマーであり、リニア型が一番高分子量のポリマーである。成形材料とし

ては、ある一定の溶融粘度が必要なため、必要な溶融粘度に迄達するように、架橋型および部分架橋型は熱処理による酸素架橋を行っている。これに対して、リニア型はこのような熱処理を特に行わなくとも、最初から十分に成形できる溶融粘度を有しているポリマーであり、本発明においては重量平均分子量Mwが約30000～100000、好ましくは約50000～70000のものが用いられる。かかる成形可能グレードの直鎖状のポリフェニレンサルファイド系樹脂は、東ソー、呉羽化学、トープレン等によって市場に供給されており、本発明ではこのような市販品がそのまま用いられる。

[0017] また、これらの樹脂の成形品は、非極性ゴムを加硫接着して積層化し、複合化するのに可能な形状、例えば平面、曲面、凹凸面等を有する板状体、棒状体、中空体等であり、具体的な用途としてはホース、防振ゴム、空気ばね、さらには燃料案内システム、冷却流体案内システム、オイル案内システム等のエレメントなどが挙げられる。

[0018] これらの樹脂成形品の外表面は、まず重合膜の密着性を向上させるために、炭化水素系モノマーの重合前に、Heガス、Neガス、Arガス、Krガス、Xeガス、N₂ガス等の不活性ガスあるいはO₂ガス、H₂ガス等の活性ガスを単独でまたは混合したガスを用いたプラズマ処理が行われて活性化される。ここで、ポリアミド系樹脂表面は、好ましくはHeガス、Arガス、N₂ガスを単独でまたは混合したガスを、ポリフェニレンサルファイド系樹脂表面は、好ましくはO₂ガスを用いたプラズマ処理が行われる。プラズマ処理は、後述する炭化水素系モノマーを用いたプラズマ処理と同様の処理条件によって、マイクロ波方式の低圧プラズマ処理が用いられる。

[0019] 不活性ガスまたは活性ガスによって活性化された樹脂表面には、さらに炭化水素系モノマーを用いたマイクロ波方式の低圧プラズマ処理法が適用されて重合膜が形成される。マイクロ波方式の低圧プラズマ処理は、真空容器内で、雰囲気として炭化水素系モノマーガスを用い、真空槽上部に位置するマグネトロンから発振された周波数433MHz～2.45GHzのマイクロ波を真空中の誘電体表面に伝播させることで、誘電体表面のガスを励起し、プラズマを生成

することにより行われる。プラズマ放電処理条件としては、圧力を約10~1000Paとし、放電周波数、放電出力、処理時間については処理装置の形状や大きさによって適宜調整することが望ましく、一般には出力約10~30000W、時間約0.1~60分間の条件下で処理が行われる。

[0020] 炭化水素系モノマーとしては、プラズマ重合後に重合膜中にラジカルが残存する化合物であればいかなるものであっても使用することができ、具体的には、メタンなどの脂肪族飽和炭化水素、エチレン、プロピレン、アセチレンなどの脂肪族不飽和炭化水素、シクロヘキセン、シクロヘキサンなどの環状炭化水素、スチレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素を用いることができ、好ましくはアセチレン、エチレン、メタンなどが用いられる。また、これらの炭化水素系モノマーガスはそのまま単独で用いることもできるが、放電の持続性、安定性、経済性あるいは形成される重合膜の物性などの観点から、炭化水素系モノマーガスをポリアミド系樹脂成形品の場合にはHeガス、Arガス、Neガス、N₂ガスなどの不活性ガスの少くとも一種、あるいはポリフェニレンサルファイド系樹脂成形品の場合にはO₂ガス、H₂ガスなどの活性ガスの少くとも一種との混合ガスとして用いることも有効である。

[0021] ここで、プラズマ処理が真空中に設置された対向電極に高周波を与え、電極間にプラズマを生成させる高周波プラズマ方式により行われた場合には、所望の接着効果を得ることはできない。

[0022] 重合膜が形成された樹脂成形品に接着されるゴムとしては、パーオキサイド架橋性非極性ゴムが用いられる。パーオキサイドによって架橋される非極性ゴムとしては、パーオキサイド架橋系のEPDM、天然ゴム、エチレン・プロピレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム等が挙げられ、好ましくはパーオキサイド架橋系のEPDM、天然ゴムが用いられる。

[0023] パーオキサイド架橋性EPDMとしては、エチレンおよび α -オレフィンに少量の5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等の任意のジエン化合物を共重合させたエチレン- α -オレフィン-ジエン共重合ゴムが用いられ、実際には市販品、例えばJSR製品EP22、三井化学製品EP

T3045、住友化学製品ESPRENE EPDM501A、Lanxess社製品Buna EPG2440などがそのまま用いられる。

[0024] また、これらのゴムの架橋剤として用いられるパーオキサイド化合物としては、例えば第3ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、第3ブチルクミルパーオキサイド、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ジ(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4-ジ(第3ブチルパーオキシ)バレレート等が用いられる。これらの架橋剤は、ゴム100重量部当り約0.5~10重量部、好ましくは約0.5~6重量部の割合で用いられる。これ以下の配合割合では、十分な架橋密度が得られず、耐熱性や耐圧縮永久歪特性などが劣るようになり、一方これ以上の割合で用いられると、発泡により加硫成形品が得られなくなる。また、加硫系を硫黄系にした場合には、樹脂所望の樹脂成形物との接着性を得ることができない。

[0025] パーオキサイド架橋性非極性ゴムの架橋に際しては、有機過酸化物とともに多官能性不飽和化合物よりなる共架橋剤が併用されることが好ましい。多官能性不飽和化合物としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリアリル(イソ)シアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリテート等が挙げられ、これらの共架橋剤は共重合ゴム100重量部当り約10重量部以下、好ましくは約0.5~5重量部の割合で用いられる。

[0026] 以上の各成分を必須成分とするパーオキサイド架橋非極性ゴム組成物中には、必要に応じてカーボンブラック、シリカによって代表される補強剤または充填剤、老化防止剤、可塑剤、加工助剤、加硫助剤等が添加されて用いられ、これらの各成分は密閉式混練機およびオープンロール等を用いて混練される。

[0027] パーオキサイド架橋性非極性ゴム組成物の樹脂成形品への加硫接着は、未加硫の非極性ゴム組成物混練物を樹脂成形品に直接接合させ、用いられたゴムの種類に応じて、約150～200℃、約0.5～60分間程度の条件下で、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形等の加硫成形方法で成形することにより行われる。

[0028] なお、特許文献4には、前述した如く基材表面上にモノマーを低圧プラズマ重合して不飽和結合を有する重合膜を形成し、ゴム組成物と加熱圧着させ接着する方法が提案されているが、この方法ではゴムや基材の種類およびプラズマ処理方法に制限がなく、基材上に形成させた不飽和結合とゴム中の分子とを架橋させることを特徴としているのに対して、本発明では用いられるゴムとしてパーオキサイド架橋性の非極性ゴムを、またプラズマ処理としてはマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を選択することが必須要件であり、さらに重合膜上に生成したラジカルによりゴムと架橋していることが確認されていることから、本発明は特許文献4記載の発明とは大きく異なっている。

実施例

[0029] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0030] 実施例1

ポリアミド系樹脂としてPA66樹脂(東レ製品アミランCM3001-G30)を用い、これを射出成形機を用いて25×60×2mmの平板状に成形した。得られたPA66樹脂平板に、マイクロ波プラズマ装置を用いて、圧力約30Paのヘリウムガス雰囲気下、周波数2.45GHz、出力500W、時間30秒間の条件でマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を行った後、圧力約20Paのアセチレンガス雰囲気下、周波数2.45GHz、出力300W、時間1分間の条件でマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を行った。

[0031] 次に、マイクロ波方式低圧プラズマ処理PA66樹脂平板に下記配合の未加硫EPDM組成物の混練物を接合させ、180℃、8分間の加圧加硫を行い、ポリアミド系樹脂-EPDM複合体を得た。

[EPDM組成物I]

EPDM(JSR製品EP22)	100重量部
HAFカーボンブラック(キャボットジャパン製品)	50 //
ステアリン酸(ミヨシ油脂製品)	1 //
ダイナプロセスオイル(出光興産製品PW-380)	10 //
酸化亜鉛(堺化学工業製品)	5 //
有機過酸化物(日本油脂製品パークミルD)	3 //

[0032] 得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体について、ISO 813に対応するJIS K 6256(2006)に準拠して90° 剥離試験による接着強度とゴム残り面積率の測定を行ったところ、接着強度は4.0 N/mm、ゴム残り面積率は100%であった。

[0033] 実施例 2

実施例 1 において、炭化水素系モノマーとして、アセチレンガスの代わりにエチレンガスを用い、炭化水素系モノマーガスを用いたプラズマ処理時間を1分から2分間に変更してマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を行った。得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は3.9N/mm、ゴム残り面積率は100%であった。

[0034] 実施例 3

実施例 1 において、炭化水素系モノマーとして、アセチレンガスの代わりにメタンガスを用い、炭化水素系モノマーガスを用いたプラズマ処理の出力を300Wから500Wに、また処理時間を1分から6分間に変更してマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を行った。得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は3.9N/mm、ゴム残り面積率は100%であった。

[0035] 実施例 4

実施例 1 において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂の代わりにポリフェニレンサルファイド系樹脂(東ソー製品サスティールPPS GS-30)が、またヘリウムガスの代わりに酸素ガスが用いられた。得られたポリフェニレンサルファイド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は3.8N/mm、ゴム残り面積率は100%であった。

[0036] 実施例 5

実施例 1 において、ポリアミド系樹脂としてPA66樹脂の代わりにPA6T(三井化学製品アーレンA335)が用いられた。得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は4.3N/mm、ゴム残り面積率は100%であった。

[0037] 比較例 1

実施例 1 において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂の代わりにポリイミド樹脂(三井化学製品アーレンJGN3030)が用いられた。得られたポリイミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は1.1N/mm、ゴム残り面積率は10%であった。

[0038] 比較例 2

実施例 1 において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂の代わりにSUS304鋼板が用いられた。得られたSUS304鋼板-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0039] 比較例 3

実施例 1 において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂の代わりにアルミニウム板が用いられた。得られたアルミニウム板-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0040] 比較例 4

実施例 1 において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂の代わりに真鍮板が用いられた。得られた真鍮板-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0041] 比較例 5

実施例 1 において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂に対して、ヘリウムガス雰囲気下およびアセチレンガス雰囲気下における低圧プラズマ処理が行われず、表面改質が施されていないPA66樹脂が用いられた。得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0042] 比較例 6

実施例 1 において、ヘリウムガス雰囲気下における低圧プラズマ処理が行われなかった。得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、

ゴム残り面積率は0%であった。

[0043] 比較例 7

実施例 1 において、低圧プラズマ処理が、2 枚のAl製平行平板を備えたガラス製真空容器内にPA66樹脂平板を平行平板中に配置し、圧力約30Paのヘリウムガス雰囲気下、周波数40kHz、出力500W、時間1分間の条件で低圧プラズマ処理を行った後、圧力約30Paのアセチレンガス雰囲気下、周波数40kHz、出力300W、時間5分間の条件で高周波方式により低圧プラズマ処理が行われた。得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0044] 比較例 8

実施例 1 において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂の代わりにポリフェニレンサルファイド系樹脂が用いられた。得られた不活性ガス処理ポリフェニレンサルファイド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0045] 実施例 6

実施例 1 において、EPDM組成物の代わりに下記配合の天然ゴム組成物が用いられた。

〔天然ゴム組成物I〕

天然ゴム	100重量部
HAFカーボンブラック(キャボットジャパン製品)	50 //
ステアリン酸(ミヨシ油脂製品)	2.5 //
ダイナプロセスオイル(PW-380)	10 //
酸化亜鉛(堺化学工業製品)	3.5 //
有機過酸化物(パークミルD)	3 //

[0046] 得られたポリアミド系樹脂-天然ゴム複合体の接着強度は1.5N/mm、ゴム残り面積率は100%であった。

[0047] 実施例 7

実施例 6 において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂の代わりにポリフェ

ニレンサルファイド系樹脂が、またヘリウムガスの代わりに酸素ガスが用いられた。得られたポリフェニレンサルファイド系樹脂-天然ゴム複合体の接着強度は1.4N/mm、ゴム残り面積率は100%であった。

[0048] 比較例 9

実施例 6 において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂の代わりにSUS304鋼板が用いられた。得られたSUS304鋼板-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0049] 比較例 10

実施例 1 において、パーオキサイド架橋性EPDM組成物の代わりに、下記配合のイオウ加硫性EPDM組成物が用いられた。

〔EPDM組成物II〕

EPDM(JSR製品EP33)	100	重量部
HAFカーボンブラック(キャボットジャパン製品)	60	〃
ステアリン酸(ミヨシ油脂製品)	1	〃
ダイナプロセスオイル(出光興産製品PW-380)	2	〃
酸化亜鉛(堺化学工業製品)	5	〃
加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラーTT)	1	〃
加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラーM)	0.5	〃
イオウ	1.5	〃

[0050] 得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0051] 比較例 11

実施例 1 において、パーオキサイド架橋性EPDM組成物の代わりに、下記配合のイオウ加硫性天然ゴム組成物が用いられた。

〔天然ゴム組成物II〕

天然ゴム	100	重量部
HAFカーボンブラック(キャボットジャパン製品)	50	〃
ステアリン酸(ミヨシ油脂製品)	2.5	〃

ダイナプロセスオイル(出光興産製品PW-380)	2	//
酸化亜鉛(堺化学工業製品)	8	//
加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラーMSA-G)	1	//
イオウ	6	//

[0052] 得られたポリアミド系樹脂-天然ゴム複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0053] 比較例 1 2

実施例 1 において、パーオキサイド架橋性非極性EPDM組成物の代わりに、下記配合のパーオキサイド架橋性極性フッ素ゴム組成物が用いられた。

〔フッ素ゴム組成物〕

フッ素ゴム(ダイキン製品ダイエルG901)	100	重量部
MTカーボンプラック	20	//
酸化マグネシウム(協和化学製品マグネシア#150)	6	//
水酸化カルシウム	3	//
トリアリルイソシアヌレート(日本化成製品)	1.8	//
有機過酸化物(日本油脂製品パーヘキサ25B)	0.8	//

[0054] 得られたポリアミド系樹脂-フッ素ゴム複合体の接着強度は2.3N/mmであったが、ゴム残り面積率は0%であった。

[0055] 比較例 1 3

実施例 1 において、パーオキサイド架橋性非極性EPDM組成物の代わりに、下記配合のパーオキサイド架橋性極性水素化ニトリルゴム組成物が用いられた。

〔水素化ニトリルゴム組成物〕

水素化ニトリルゴム(日本ゼオン製品ZETPOL 1020)	100	重量部
HAFカーボンプラック(キャボットジャパン製品)	50	//
ステアリン酸(ミヨシ油脂製品)	0.5	//
酸化亜鉛(堺化学工業製品)	5	//
加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラーMBZ)	1	//

有機過酸化物(パークミルD)

3 //

[0056] 得られたポリアミド系樹脂-水素化ニトリルゴム複合体の接着強度は0.3N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0057] 比較例 1 4

実施例 1 において、アセチレンガス雰囲気下における低圧プラズマ処理が行われなかった。得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は2.3 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0058] 比較例 1 5

実施例 1 において、ヘリウムガスの代わりに酸素ガスが用いられ、アセチレンガス雰囲気下における低圧プラズマ処理が行われなかった。得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は1.5 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0059] 比較例 1 6

実施例 1 において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂の代わりにポリフェニレンサルファイド系樹脂(サスティールPPS GS-30)が用いられ、アセチレンガス雰囲気下における低圧プラズマ処理が行われなかった。得られたポリフェニレンサルファイド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0060] 比較例 1 7

実施例 4 において、アセチレンガス雰囲気下における低圧プラズマ処理が行われなかった。得られたポリフェニレンサルファイド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0061] 比較例 1 8

実施例 6 において、アセチレンガス雰囲気下における低圧プラズマ処理が行われなかった。得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0.4 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0062] 比較例 1 9

実施例 6 において、ヘリウムガスの代わりに酸素ガスが用いられ、アセチ

レンガス雰囲気下における低圧プラズマ処理が行われなかった。得られたポリアミド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0.2 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0063] 比較例 20

実施例6において、ポリアミド系樹脂であるPA66樹脂の代わりにポリフェニレンサルファイド系樹脂(サスティーラPPS GS-30)が用いられ、アセチレンガス雰囲気下における低圧プラズマ処理が行われなかった。得られたポリフェニレンサルファイド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

[0064] 比較例 21

実施例7において、アセチレンガス雰囲気下における低圧プラズマ処理が行われなかった。得られたポリフェニレンサルファイド系樹脂-EPDM複合体の接着強度は0 N/mm、ゴム残り面積率は0%であった。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明に係る樹脂-ゴム複合体は、ドラムシール、トランスミッション用のサイドカバー用シール等の自動車部品、防震ゴム、樹脂ゴム積層ホースなどとして有効に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド系樹脂成形品の表面を不活性ガスを用いて、またはポリフェニレンサルファイド系樹脂成形品の表面を活性ガスを用いてマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を行って活性化した後、炭化水素系モノマーを用いたマイクロ波方式の低圧プラズマ処理を行い、ラジカルを有する重合膜を形成せしめた樹脂成形品に、ゴム層を形成するパーオキサイド架橋性非極性ゴム組成物を、接着剤を介さずに直接加硫接着させた樹脂ゴム複合体。
- [請求項2] ポリアミド系樹脂成形品表面の活性化に用いられる不活性ガスがヘリウムガス、アルゴンガスまたは窒素ガスである請求項1記載の樹脂ゴム複合体。
- [請求項3] ポリフェニレンサルファイド系樹脂成形品表面の活性化に用いられる活性ガスが酸素ガスまたは水素ガスである請求項1記載の樹脂ゴム複合体。
- [請求項4] ラジカルを有する重合膜の形成に用いられる炭化水素系モノマーが、アセチレン、エチレンまたはメタンである請求項1記載の樹脂ゴム複合体。
- [請求項5] パーオキサイド架橋性非極性ゴムが、パーオキサイド架橋性のEPDM、天然ゴム、エチレン・プロピレンゴム、ブタジエンゴムまたはスチレンブタジエンゴムである請求項1記載の樹脂ゴム複合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B25/08(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08J7/16(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)

B32B1/00-43/00, C08J7/00-7/02, C08J7/12-7/18, B29C71/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 03-262636 A (Bridgestone Corp.), 22 November 1991 (22.11.1991), claims; page 2, upper left column, line 9 to page 4, upper left column, line 12; examples 1 to 5; comparative examples & US 5284543 A	1-5
A	JP 60-197740 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 07 October 1985 (07.10.1985), claims; page 2, upper left column, line 15 to page 3, upper right column, 2nd line from the bottom (Family: none)	1-5

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 May 2015 (15.05.15)

Date of mailing of the international search report
26 May 2015 (26.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057259

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-014534 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 February 1981 (12.02.1981), claims; examples 1, 2 & US 4311828 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B25/08(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08J7/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08J7/00-7/02, C08J7/12-7/18, B29C71/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

Thomson Innovation

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 03-262636 A（株式会社ブリヂストン）1991. 11. 22, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第9行－第4頁左上欄第12行、 実施例1－5、比較例 & US 5284543 A	1－5
A	JP 60-197740 A（出光石油化学株式会社）1985. 10. 07, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第15行－第3頁右上欄下から第2 行 (ファミリーなし)	1－5

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

長谷川 大輔

4 S

4 7 7 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 56-014534 A (信越化学工業株式会社) 1981. 02. 12, 特許請求の範囲、実施例 1、2 & US 4311828 A	1 - 5