

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6346897号
(P6346897)

(45) 発行日 平成30年6月20日(2018.6.20)

(24) 登録日 平成30年6月1日(2018.6.1)

(51) Int.Cl.

F I

C 0 9 J	1 7 7 / 0 0	(2006.01)	C 0 9 J	1 7 7 / 0 0
C 0 9 J	5 / 0 6	(2006.01)	C 0 9 J	5 / 0 6
B 3 2 B	2 7 / 3 4	(2006.01)	B 3 2 B	2 7 / 3 4
B 3 2 B	3 7 / 1 2	(2006.01)	B 3 2 B	3 7 / 1 2

請求項の数 25 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2015-535094 (P2015-535094)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成25年10月4日 (2013.10.4)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2015-533191 (P2015-533191A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(43) 公表日	平成27年11月19日 (2015.11.19)	(74) 代理人	110001173
(86) 国際出願番号	PCT/FR2013/052362		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開番号	W02014/053786	(72) 発明者	ピノー, カンタン
(87) 国際公開日	平成26年4月10日 (2014.4.10)		フランス国、27000・エブルー、リュ ・カミーユ・クルデル・13
審査請求日	平成28年8月5日 (2016.8.5)	(72) 発明者	デルブクール, ブルーノ
(31) 優先権主張番号	1259447		フランス国、27300・ベルネー、リュ ・イル・ドゥ・フランス・12
(32) 優先日	平成24年10月4日 (2012.10.4)	(72) 発明者	ビュシ, フィリップ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国、78000・ベルサイユ、リ ュ・ロワイヤル・78

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリロニトリル系エラストマーに対する無溶剤接着のための組成物および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリロニトリル系エラストマー基材に熱接着されるポリアミド組成物であって、アミノ酸もしくはアミノカルボン酸型のモノマー、ラクタム型のモノマー、4から36の炭素原子を含有する脂肪族ジアミンと4から36の炭素原子を含有するジカルボン酸（該ジカルボン酸は、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、スベリン酸、イソフタル酸、ブタン二酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、スルホイソフタル酸のナトリウム塩またはリチウム塩、ドデカン二酸またはテトラデカン二酸から選ばれる）との反応に由来するジアミン-二酸型のモノマー、またはこれらの混合物の重合生成物であるコポリアミドを含み、組成物中のアミド官能基の全モル数に対して、10mol%から100mol%の第3級アミド官能基を含むことを特徴とする、アクリロニトリル系エラストマー基材に熱接着されるポリアミド組成物。

【請求項2】

第3級アミド官能基が、第2級アミン官能基を含有する少なくとも1種の脂肪族および/または脂環式化合物に由来する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

組成物中のポリアミドの全モル数に対して、10mol%から100mol%の、Pip.9、Pip.10、Pip.12、Pip.14、AEP.6、AEP.9、AEP.10、AEP.12、AEP.18およびこれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマーを含む、請求項1および2のいずれかに記載の組成物。

【請求項 4】

PA Pip . 9 / Pip . 12 / 11、PA 6 / Pip . 12 / 12、PA 6 . 10 / Pip . 10 / Pip . 12、PA Pip . 12 / 12、PA Pip . 10 / 12、PA Pip . 10 / 11 / Pip . 9 およびこれらの混合物から選択される少なくとも 1 種のコポリアミドを含むことを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物であって、下記のモノマー：4 . 6、4 . T、5 . 4、5 . 9、5 . 10、5 . 12、5 . 14、6、6 . 4、6 . 9、6 . 10、6 . 12、6 . 14、6 . T、9、10 . 4、10 . 9、10 . 10、10 . 12、10 . 14、10 . T、11、12、12 . 4、12 . 9、12 . 10、12 . 12、12 . 14、12 . T およびアロイまたはコポリアミド形態のこれらの混合物の少なくとも 1 種をさらに含むことを特徴とする、組成物。

10

【請求項 6】

フィルム、粉末、繊維状、織られた格子または不織ウェブ、顆粒または成形品およびこれらの形態の混合物であることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に従った組成物の使用を含むことを特徴とする、アクリロニトリル系エラストマー基材 S 1 に接着する方法。

20

【請求項 8】

アクリロニトリル系エラストマー基材 S 1 が、少なくとも 1 種のブタジエン - アクリロニトリルコポリマー (NBR) を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

基材 S 1 が、少なくとも 1 種の他のアクリロニトリル非含有エラストマーをさらに含む、請求項 7 および 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

基材 S 1 が、下記の原料：粉状物 (pulverulent)、充填剤、可塑剤、架橋剤、加硫活性剤、加硫促進剤の少なくとも 1 種をさらに含む、請求項 7 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 11】

基材 S 1 が、S 1 の全重量に対して 5 重量% から 95 重量% の、請求項 1 から 6 のいずれか一項に従った組成物をさらに含む、請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

基材 S 1 および / またはポリアミド組成物に実施される以下の変換：熱接合、押出し、被覆、射出成形、成形、熱成形、カレンダーリングおよび / またはプレス加工の少なくとも 1 つを含むことを特徴とする、請求項 7 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

2 つの基材 S 1 および S 2 を組み立てるための、請求項 7 から 12 のいずれか一項に記載の方法であって、

40

液体形態の組成物を、2 つの基材の少なくとも 1 つの表面に塗布するステップ、
組み立てられる基材の表面を、互いに合わせるステップ、

2 つの基材 S 1 および S 2 が互いに接着する積層体が得られるように、合体からもたらされる組立て品を冷却または乾燥するステップ、
を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 14】

2 つの基材 S 1 および S 2 を組み立てるための、請求項 7 から 12 のいずれか一項に記載の方法であって、

固体形態の組成物を、組み立てられる 2 つの基材 S 1 および S 2 の間に配置するステップ、

50

組成物の融点に近い温度に、接触を維持された S 1 および S 2 の間の少なくとも境界面を加熱し、該組成物を溶融させるステップ、

2 つの基材 S 1 および S 2 が互いに接着する積層体を得られるように、冷却するステップ、

を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 1 5】

2 つの基材 S 1 および S 2 を組み立てるための、請求項 1 1 に記載の方法であって、組み立てられる基材 S 1 および S 2 の表面を互いに合わせるステップ、

基材 S 1 の融点に近い温度に、2 つの基材 S 1 および S 2 の間にこのように形成された少なくとも接触領域を加熱するステップ、

少なくとも前記接触領域を、2 つの基材 S 1 および S 2 が互いに接着する積層体を得るように、冷却するステップ、

を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 1 6】

基材 S 1 の材料および基材 S 2 の材料が、同じ材質である、請求項 7 から 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 7】

基材 S 1 の材料および基材 S 2 の材料が異なる材質であり、S 2 が、熱可塑性ポリマー、エラストマー熱可塑性ポリマー（ETP）、ホモポリマーおよびコポリマー；天然または合成繊維；グラスファイバーまたはカーボンファイバー；ならびにこれらの繊維から作られる織物材料および生地；ならびにさらに金属、革、紙および厚紙；官能化された極性基材；ならびにこれらの混合物から選択される、請求項 7 から 1 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 8】

請求項 7 から 1 7 のいずれか一項に記載の方法であって、

接合前に、基材 S 1 および / または S 2 の少なくとも 1 つの接合される表面を洗浄または研磨するステップ、

基材 S 1 および S 2 の全体を、組成物の融点より高い温度において加熱しながら、プレスするステップ、および / または

基材 S 1 および S 2 の全体を、組成物の融点より低い温度において、加熱せずにプレスするステップ、

の少なくとも 1 つをさらに含む、方法。

【請求項 1 9】

いずれの溶剤も使用しないことを特徴とする、請求項 7 から 1 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

アクリロニトリル系エラストマー基材 S 1 および S 1 に接着する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に従った組成物を含む積層体。

【請求項 2 1】

第 1 のアクリロニトリル系基材 S 1 および請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の組成物により S 1 に接着する第 2 の基材 S 2 を含む積層体。

【請求項 2 2】

アクリロニトリル系エラストマー基材 S 1 のための接着促進剤としての請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の組成物の使用であり、前記接着促進剤が、促進剤中のアミド官能基の全モル数に対して、50 mol % から 100 mol % の第 3 級アミド官能基を含む使用。

【請求項 2 3】

接着促進剤が、即時使用のホットメルト接着剤を形成する、請求項 2 2 に記載の使用。

【請求項 2 4】

接着促進剤が、基材 S 1 の組成物に直接組み込まれる、請求項 2 2 に記載の使用。

10

20

30

40

50

【請求項 25】

物品の重量に対して、5重量%から95重量%の請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物を含むことを特徴とする、アクリロニトリル系エラストマー物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリロニトリル系エラストマー、特殊ゴムに効率的に接着可能な新規な無溶剤組成物に関する。本発明はまた、このような組成物を使用して、第1のアクリロニトリル系エラストマー基材S1と第2の基材S2(S1と同一または異なる。)とを、積層材S1-S2を得るように組み立てるための無溶剤方法に関する。本発明はまた、ゴムを使用する傾向がある任意のタイプの工業における、本組成物の使用、本方法の使用またはこのような積層材S1-S2の使用に関する。

10

【背景技術】

【0002】

アクリロニトリル系エラストマー、例えば、「ニトリルゴム」として公知であり、「ニトリルブタジエンゴム」が「NBR」と略されるブタジエン-アクリロニトリルコポリマーは、特殊用途または特殊ゴムのエラストマーの一種である。

【0003】

NBRは、ブタジエンとアクリロニトリル(これ以降ANとして記載)とのラジカル乳化共重合により合成される。アクリロニトリル含有量は、所望の特性に従って変動可能であるが、一般に15%から51%の間である。33%ANを含有するNBRは中間含有量グレードと呼ばれ、41%より多く含有するNBRは高含有量グレードと呼ばれる。NBRは、検討中の物理化学的特性に関わりなく、これらの強さおよび寿命が公知である。NBRは、極めて優れた耐薬品性、特に油、鉱物油および燃料に対する耐薬品性、優れた耐老化性、耐摩耗性(to wear and to abrasion)、低い気体透過性、優れた耐動的疲労性ならびに優れた低温特性を有する。NBRのAN含有量はNBRの特性を決定する。AN含有量が多いほど、溶剤、燃料、摩耗および気体透過に対する耐性が増加し、この作製が容易になる。AN含有量が低いほど、この弾性およびこの低温特性が良好になる。

20

【0004】

NBRは、単層または多層のケーブル、例えばさまざまなシール、チューブ、医療用手袋および科学工業用手袋(ノンラテックス、薄い使い捨てモデルまたは厚い、より保護的なモデル)、オフセット印刷ブランケットの表面層、自動車の伝導ベルト、台形(trapezoids)、合成皮革、スポーツ靴または安全靴などの被覆に特に使用される。

30

【0005】

これらの使用の大部分は、NBRと他の材料との接着、他の材料と接着する境界面の作製または補強剤、例えば複合材料との接着を必要とする。そこで、NBRを既存の接合法により接合させることは、このAN含有量が高いほど困難であることが分かる。

【0006】

NBRを接合する現在の方法は、溶剤型接着剤の使用に基づくか、またはNBR表面の予備処理、例えば、ゴムの表面を溶剤により溶解して、表面を接合させるステップからなる方法による。加えて、これらの接合方法は、溶剤の蒸発および/または接着シールの硬化のための特定の圧力および/または温度条件を必要とする。概して、NBRへの接合は、少なくとも1種のジエンエラストマーを含む水性熱硬化型フェノール系接着剤を用いて実施される。特にタイヤ工業において、普通、RFL(レゾルシノール・ホルムアルデヒド・ラテックス)接着剤として公知の接着剤が使用される。このRFL接着剤は、基本的に、第1に、水性熱硬化性フェノール系樹脂および第2にエラストマーマトリックスからなる。より正確には、この熱硬化性フェノール系樹脂は、水相においてレゾルシノール(またはレゾルシノール/ホルムアルデヒド初期縮合物)、ホルムアルデヒドおよび水酸化ナトリウムを含む。前記エラストマーマトリックスに関しては、1以上のジエンエラスト

40

50

マー、例えば、スチレンとブタジエンとのコポリマー、および/またはビニルピリジン、スチレンおよびブタジエンのターポリマーにより、場合により切断された天然ゴムからなる。

【0007】

RFL接着剤の基体物質はホルムアルデヒドであり、ホルムアルデヒドは、このタイプの製品に関する欧州の規則の最近の変更を考慮すると、長期的には接合用組成物から除去されることが望ましい。ある場合には、この接着剤もまた、ブロックイソシアネートを含むことができる。

【0008】

他の公知の技術としては、化学処理、例えば、酸性または塩基性の溶液を使用する、または材料に特有の特殊な溶剤を使用する、一体に接合される基材の攻撃が挙げられる。例えば、メタ-クレゾールが溶剤として使用される。しかし、これらの酸性もしくは塩基性の溶液、またはこれらの溶剤は、これらの毒性、これらの生態毒性および/またはこれらの腐食性を考慮すると扱いが困難である。従って、これらの使用は、多くの場合限定され、適切な保護および塗布の装置ならびに廃棄物処理の適切な装置が要求される。幾つかの追加のステップ、例えば、化学処理の中和、すすぎおよび乾燥が多くの場合必要である。これらのステップは、廃棄物の発生源であり、汚染を引き起こす。組立て工程のこれらの追加のステップは、エネルギーを消費し、特に、組立てが工業ラインにおいて連続工程で実施される場合、生産効率を低下させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、従って、アクリロニトリル系エラストマー基材、例えばNBRを接着し、基材の機械的特性を改変しない、効率的な無溶剤組成物および方法を提供することである。

【0010】

本出願人は、現在、ポリアミドに基づくホットメルト組成物または熱接着用組成物が、予想外に、基材のAN含有量が高いほど、これに比例してアクリロニトリル(AN)系エラストマー基材によく接着することを見出した。この新規な組成物は、AN系エラストマー基材、特にNBR基材に接合させる、効率的な無溶剤方法を初めて可能にする。さらに、本発明の組成物および方法は、このように接合される基材のある機械的特性を損なわず、むしろ改善する。

【0011】

ホットメルトのグルーまたは接着剤はまた、優先性なく熱接着剤、熱接合組成物とも称され、略称HMA(ホットメルト接着剤)により言及され、室温において固体であり、一般にこれらの融点より高い熱、例えば約180において、多かれ少なかれ粘性の液体になる熱可塑性材料である。これらの液体は第1の基材に塗布され、この第1の基材は、次いで第2の表面に合わせられる。冷却すると、基材と第2の表面との間の接着が得られる。オープンタイムは、接着剤が基材に塗布され、この基材が室温において接着剤を残存している間の期間、即ち、第2の表面に塗布され、冷却により、基材と第2の表面との間に接着が得られる時間間隔である。このオープンタイムを過ぎると、十分な接着を、基材と第2の表面との間に得ることはもはやできない。

【0012】

これらの接着剤は、接合される2つの材料の間に固体形態で提供されてもよく、次いで組立て品が加熱され、接着剤が溶け、冷却により2つの材料が互いに接合される。この技術は、特に繊維工業において使用され、接着剤はフィルムまたは粉末形態であり、この接着剤は、2つの生地の上に配置され、次いで高温のアイロンが2つの生地の接合をもたらす。

【0013】

繊維の分野(織物および不織布の接合)、電子工学分野(コイル用の銅線の被覆)また

10

20

30

40

50

は自動車分野において熱接着剤として従来から使用されるポリアミドは、これらの融点より高い温度において塗布される。熱接着剤の耐熱性は、従って、これらの融点に限定され、多くの場合、これらの融点より10 低い温度においてすでに、この生成物は柔らかくなり、接着性が低くなる。今までのところ、これが、これらの熱接合ポリアミドが、ゴム工業、特にニトリルゴムに関係する組立てまたは接合に決して利用されない理由である。具体的には、接合に関わる基材の特性は、本発明の対象であるAN系エラストマー基材、NBR型の特性とは全く異なる。さらに、繊維材料の接合において遭遇する問題、例えば、処理される表面とのより良い接着、より高い耐熱性または蒸気もしくはドライクリーニングの溶剤によるクリーニングに対する接合のより良い耐性は、これらの技術のニトリルゴムへの接合への置き換えを決して促進することではなく、ニトリルゴムへの接合はより高い接合性能を必要とし、特に、剥離力は一般に規格NF EN 1895に従って、10N/cmを超える、または、20N/cmまたは30N/cmさえ超えることが必要とされる。

10

【0014】

本発明は、先行技術の欠点を克服可能にする。より具体的には、本発明は、任意のアクリロニトリル系エラストマー基材に対する接着のための無溶剤方法を提供する。これは、第3級アミドを含む特定のポリアミド組成物の選択により達成される。

【0015】

この結果は、アクリロニトリル系エラストマーの表面を改質することなく、既存の接着技術のレベルより著しく優れた接着レベルが達成される限り驚くべきである。

20

【0016】

理論に縛られることを望むものではないが、本発明者らは、カルボニル基の存在と、本発明に従ったポリアミド組成物の水素結合の低含有量とが相まって、アクリロニトリル系エラストマー基材、およびさらに-NH₂または-OH官能基を包含する極性基材とのこの非常に優れた密着性を確実にすると推定する。

【課題を解決するための手段】**【0017】**

本発明を、下記の説明においてより詳細に、および限定されない様式でここに記載する。

【0018】

30

本発明は、第1に、組成物中のアミド官能基の全モル数に対して、10mol%から100mol%、好ましくは50mol%から100mol%の第3級アミド官能基を含むことを特徴とする、アクリロニトリル系エラストマーに熱接着されるポリアミド組成物に関する。

【0019】

好ましくは、該第3級アミド官能基は、脂肪族および/または脂環式第2級アミン官能基を含有する、好ましくはピペラジン、ピペリジン、ピロリジンおよび/またはこれらの誘導体から選択される少なくとも1つの基を含む、少なくとも1種のジアミンおよび/またはアミノ酸化合物に由来する。

【0020】

40

好ましくは、前記化合物は、ピペラジン(Pip)、アミノエチルピペラジン(AEP)、N-ヘプチル-11-アミノウンデカン酸、1,3-ビス(4-ピペリジル)プロパン、1,2-ビス(4-ピペリジル)エタン、これらの誘導体およびこれらの混合物から選択される。

【0021】

有利には、本発明に従った組成物は、組成物中のポリアミドの全モル数に対して、10mol%から100mol%、好ましくは50mol%から100mol%の、Pip、9、Pip、10、Pip、12、Pip、14、Pip、18、Pip、36、AEP、6、AEP、9、AEP、10、AEP、12、AEP、14、AEP、18、AEP、36およびこれらの混合物から選択される少なくとも1種のモノマーを含む。

50

【 0 0 2 2 】

本発明の組成物は、好ましくは、PA Pip . 9 / Pip . 1 2 / 1 1、PA 6 / Pip . 1 2 / 1 2、PA 6 . 1 0 / Pip . 1 0 / Pip . 1 2、PA Pip . 1 2 / 1 2、PA Pip . 1 0 / 1 2、PA Pip . 1 0 / 1 1 / Pip . 9 およびこれらの混合物から選択されるコポリアミドを含む。

【 0 0 2 3 】

本発明の一実施形態に従って、組成物は、下記のモノマー：4 . 6、4 . T、5 . 4、5 . 9、5 . 1 0、5 . 1 2、5 . 1 3、5 . 1 4、5 . 1 6、5 . 1 8、5 . 3 6、6 . 4、6 . 9、6 . 1 0、6 . 1 2、6 . 1 3、6 . 1 4、6 . 1 6、6 . 1 8、6 . 3 6、6 . T、9、1 0 . 4、1 0 . 9、1 0 . 1 0、1 0 . 1 2、1 0 . 1 3、1 0 . 1 4、1 0 . 1 6、1 0 . 1 8、1 0 . 3 6、1 0 . T、1 1、1 2、1 2 . 4、1 2 . 9、1 2 . 1 0、1 2 . 1 2、1 2 . 1 3、1 2 . 1 4、1 2 . 1 6、1 2 . 1 8、1 2 . 3 6、1 2 . T および アロイ またはコポリアミド形態のこれらの混合物の少なくとも1種を含む。

【 0 0 2 4 】

一実施形態に従って、本発明の組成物は、ポリフタルアミド、例えばPA 1 1 / 1 0 . T、PA 1 1 / 6 . T、例えばR i l s a n (R) H Tを含む、高温ポリアミドおよび/または超高温ポリアミドとアロイを形成する。このような高温ポリアミドのアクリロニトリル系エラストマー基材への接着は、このように改良される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 5 】

本発明の目的のために、「ポリアミド」（ホモポリアミドまたはコポリアミド）という用語は、ラクタム、アミノ酸および/または二酸とジアミンとの縮合生成物を意味し、概して、アミド基により1つに連結された単位またはモノマーにより形成される任意のポリマーを意味する。

【 0 0 2 6 】

ポリアミドの本記載において「モノマー」という用語は、「反復単位」の意味と解釈すべきである。ポリアミドの反復単位が二酸とジアミンとの組み合わせからなる場合が特有である。反復単位はジアミンと二酸との組み合わせ、即ち（等モル量で）ジアミン - 二酸対である、これがモノマーに対応するとみなされる。このことは、個別に、二酸またはジアミンは単なる構造単位であり、これ単独では重合に不十分であるという事実により説明される。本発明に従ったポリアミドが、「コモノマー」としての公知の少なくとも2種の異なるモノマー、即ち、少なくとも1種のモノマーおよび少なくとも1種のコモノマー（第1のモノマーとは異なるモノマー）を含む場合、これらは、C O P Aと略されるコポリアミドなどのコポリマーを含む。

【 0 0 2 7 】

「コポリアミド」（C O P Aと略される。）という用語は、

アミノ酸またはアミノカルボン酸型、好ましくは $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ - アミノカルボン酸のモノマー；

3 から 1 8 の炭素原子を主環に含有し、これらが置換されていてもよいラクタム型のモノマー；

4 から 3 6 の炭素原子、好ましくは 4 から 1 8 の炭素原子を含有する脂肪族ジアミンと、4 から 3 6 の炭素原子、好ましくは 4 から 1 8 の炭素原子を含有するジカルボン酸との反応に由来する、「ジアミン - 二酸」型のモノマー；ならびに

これらの混合物であり、アミノ酸型のモノマーとラクタム型のモノマーとの間の混合物の場合、モノマーは異なる炭素数を含有する、

から選択される少なくとも2種の異なるモノマーの重合生成物を意味する。

【 0 0 2 8 】

アミノ酸型のモノマー：

$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ - アミノ酸の説明として、4 から 1 8 の炭素原子を含有する $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ - アミノ酸、

10

20

30

40

50

例えば、アミノカプロン酸、7 - アミノヘプタン酸、11 - アミノウンデカン酸、N - ヘプチル - 11 - アミノウンデカン酸および12 - アミノドデカン酸を挙げることができる。

【0029】

ラクタム型のモノマー：

ラクタムの例として、主環に3から18の炭素原子を含有し、これらが置換されていてよいラクタムを挙げることができる。例えば、 ϵ -ジメチルプロピオラクタム、 γ -ジメチルプロピオラクタム、アミロラクタム、ラクタム6としても公知のカプロラクタム、ラクタム8としても公知のカプリルラクタム、オエナントラクタムおよびラクタム12としても公知のラウリルラクタムを挙げることができる。

10

【0030】

ジアミン - 二酸型のモノマー：

ジカルボン酸の例としては、4から36の炭素炭素原子を含有する酸を挙げることができる。例としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、スベリン酸、イソフタル酸、ブタン二酸、1,4 - シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、スルホイソフタル酸のナトリウム塩またはリチウム塩、二量体化された脂肪酸（これらの二量体化された脂肪酸は、少なくとも98%の二量体含有量を有し、好ましくは水素化されている。）ならびにドデカン二酸 $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$ およびテトラデカン二酸を挙げることができる。

【0031】

「脂肪酸二量体または二量体化脂肪酸」という用語は、より具体的には、脂肪酸の二量体化反応の生成物を意味する（概して、18の炭素原子を含有し、多くの場合オレイン酸および/またはリノール酸の混合物）。0から15%のC18一酸、60%から99%のC36二酸および0.2%から35%のC54以上の三酸またはポリ酸を含む混合物が好ましい。

20

【0032】

ジアミンの例としては4から36の原子、好ましくは4から18の原子を含有する脂肪族ジアミンが挙げられ、これらはアリールおよび/または飽和環状であってよい。例としては、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン（「Pip」と略される。）、アミノエチレンピペラジン、テトラメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、1,5 - ジアミノヘキサン、2,2,4 - トリメチル - 1,6 - ジアミノヘキサン、ジアミンポリオール、イソホロンジアミン（IPD）、メチルペンタメチレンジアミン（MPMD）、ビス（アミノシクロヘキシル）メタン（BACM）、ビス（3 - メチル - 4 - アミノシクロヘキシル）メタン（BMACM）、メタ - キレンジアミンおよびビス（p - アミノシクロヘキシル）メタンを挙げることができる。

30

【0033】

ジアミン - 二酸型のモノマーの例として、ヘキサメチレンジアミンと、C6からC36の二酸との縮合によりもたらされるモノマー、特にモノマー：6.6、6.10、6.11、6.12、6.14、6.18を挙げることができる。デカンジアミンと、C6からC36の二酸の縮合によりもたらされるモノマー、特に、モノマー：10.10、10.12、10.14、10.18を挙げることができる。

40

【0034】

上記のモノマーのさまざまな型から形成されるコポリアミドの例としては、少なくとも2種の α -アミノカルボン酸または2種のラクタムまたはラクタムと ω -アミノカルボン酸との縮合によりもたらされるコポリアミドを挙げることができる。少なくとも1種の α -アミノカルボン酸（またはラクタム）、少なくとも1種のジアミンおよび少なくとも1種のジカルボン酸の縮合によりもたらされるコポリアミドを挙げることができる。脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸との縮合および前述のジアミン以外の脂肪族ジアミンおよび前述の脂肪族二酸以外の脂肪族二酸から選択される少なくとも1種の他のモノマーの縮合によりもたらされるコポリアミドを挙げることができる。

50

【 0 0 3 5 】

コポリアミドの例としては、カプロラクタムおよびラウリルラクタムのコポリマー（P A 6 / 1 2）、カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミンおよびアジピン酸のコポリマー（P A 6 / 6 . 6）、カプロラクタム、ラウリルラクタム、ヘキサメチレンジアミンおよびアジピン酸のコポリマー（P A 6 / 1 2 / 6 . 6）、カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミンおよびアゼライン酸、1 1 - アミノウンデカン酸およびラウリルラクタムのコポリマー（P A 6 / 6 . 9 / 1 1 / 1 2）、カプロラクタム、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミン、1 1 - アミノウンデカン酸、ラウリルラクタムのコポリマー（P A 6 / 6 . 6 / 1 1 / 1 2）、ヘキサメチレンジアミン、アゼライン酸およびラウリルラクタムのコポリマー（P A 6 . 9 / 1 2）、カプロラクタムおよび1 1 - アミノウンデカン酸のコポリマー（P A 6 / 1 1）、ラウリルラクタムおよびカプリルラクタムのコポリマー（P A 1 2 / 8）、カプリルラクタムおよびカプロラクタムのコポリマー（P A 8 / 6）、ラウリルラクタムおよびカプリルラクタムのコポリマー（P A 1 2 / 8）、ラウリルラクタムおよび1 1 - アミノウンデカン酸のコポリマー（P A 1 2 / 1 1）を挙げることができる。

10

【 0 0 3 6 】

有利には、本発明の組成物に使用されるC O P Aは、生体起源の出発物質から少なくとも部分的に得られる。

【 0 0 3 7 】

「再生可能起源の出発材料または生体起源の出発材料」という用語は、生体起源の炭素または再生可能起源の炭素を含む材料を意味する。具体的には、化石に由来する材料とは異なり、再生可能出発材料で構成される材料は、1 4 Cを含有する。再生可能起源の炭素含有量」または「生体起源炭素の含有量」は、規格A S T M D 6 8 6 6（A S T M D 6 8 6 6 - 0 6）およびA S T M D 7 0 2 6（A S T M D 7 0 2 6 - 0 4）を適用することにより決定される。

20

【 0 0 3 8 】

再生可能起源のアミノ酸の例としては、例えばヒマシ油から生成される1 1 - アミノウンデカン酸、例えばヒマシ油から生成される1 2 - アミノドデカン酸、例えばオレイン酸のメタセシスにより得られるデシレン酸から生成される1 0 - アミノデカン酸、例えばオレイン酸から生成される9 - アミノノナン酸を挙げることができる。

30

【 0 0 3 9 】

再生可能起源の二酸の例としては、下記の分子（C x）中の炭素数xに応じて挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

- C 4：コハク酸、例えばグルコース由来；
- C 6：アジピン酸、例えばグルコース由来；
- C 7：ヘプタン二酸、ヒマシ油由来；
- C 9：アゼライン酸、例えばオレイン酸由来（オゾン分解）；
- C 1 0：セバシン酸、例えばヒマシ油由来；
- C 1 1：ウンデカン二酸、ヒマシ油由来；
- C 1 2：ドデカン二酸、例えばドデカン酸＝ラウリン酸（リッチオイル：パーム核油およびココナッツ油）のバイオ発酵由来；
- C 1 3：ブラシル酸、例えばナタネ中に見出されるエルシン酸由来（オゾン分解）；
- C 1 4：テトラデカン二酸、例えばミリスチン酸（リッチオイル：パーム核油およびココナッツ油）のバイオ発酵による；
- C 1 6：ヘキサデカン二酸、例えば、パーム核油（主にパーム油）のバイオ発酵による；
- C 1 8：オクタデカン二酸、例えばステアリン酸（すべての植物油にはわずかに主動物脂に多く含まれる。）のバイオ発酵により得られる；
- C 2 0：エイコ酸二酸、例えばアラキジン酸（主にナタネ油中）のバイオ発酵により得

40

50

られる；

C 2 2：ドコサン二酸、例えばウンデシレン酸（ヒマシ油）のメタセシスにより得られる；

C 3 6：クラフト法により変換される樹脂副産物に由来する脂肪酸二量体。

【 0 0 4 1 】

再生可能起源のジアミンの例としては、下記の分子（C x）中の炭素数 x に応じて挙げることができる。

【 0 0 4 2 】

C 4：ブタンジアミン、コハク酸のアミノ化により得られる；

C 5：ペンタメチレンジアミン（リジン由来）；

などの二酸のアミノ化により得られるジアミンに関しては前述の通りである。

【 0 0 4 3 】

「全体として再生可能起源のコポリアミド」という用語は、例えば上記のようなさまざまなモノマー（再生可能、非再生可能または混合型）の重合によりもたらされるコポリアミドを意味する。例えば、C O P A 6 . 6 / 1 0 . 1 0 の場合には、モノマー「6 . 6」は非再生起源であり、一方、モノマー「1 0 . 1 0」は再生可能起源である。

【 0 0 4 4 】

本発明に従った組成物中に含まれる「全体として再生可能起源のコポリアミド」という用語は、上記のようなさまざまなモノマーの重合からもたらされるコポリアミドを意味し、例えば、下記のコポリアミド：P A 1 1 / 1 0 . 1 0、P A 1 1 / 1 0 . 3 6、P A 1 0 . 1 0 / 1 0 . 3 6、1 1 - アミノウンデカン / N - ヘプチル - 1 1 - アミノウンデカンコポリアミドなどを意味する。

【 0 0 4 5 】

本発明の組成物または方法において、下記のコポリアミドの 1 以上が有利に使用される。

【 0 0 4 6 】

P A 6 / 6 . 6 / 1 2、対応するモノマーの質量比（カッコ内はモル比）は、百分率として：4 0 / 2 0 / 4 0（5 6 / 1 2 / 3 2）、3 5 / 2 0 / 4 5（5 0 / 1 2 / 3 8）、4 5 / 3 5 / 2 0（6 3 / 2 1 / 1 6）、3 0 / 3 0 / 4 0（4 5 / 2 0 / 3 5）、2 2 / 1 8 / 6 0（3 4 / 1 2 / 5 4）、4 0 / 2 5 / 3 5（5 6 / 1 5 / 2 9）；であってよい；

P A 6 / 6 . 6 / 1 1 / 1 2、対応するモノマーの質量比は、例えば百分率として：3 0 / 1 5 / 1 0 / 4 5（4 4 / 1 0 / 8 / 3 8）、3 0 / 2 0 / 2 0 / 3 0（4 5 / 1 3 / 1 7 / 2 5）または 1 5 / 2 5 / 2 5 / 3 5（2 5 / 1 8 / 2 3 / 3 4）であってよい；

P A 6 / 1 2 は質量比 7 0 / 3 0（8 0 / 2 0）；

P A 6 . 9 / 1 2 は質量比 3 0 / 7 0（2 2 / 7 8）；

P A P i p . 9 / P i p . 1 2 / 1 1 は質量比 1 5 / 7 0 / 1 5（1 6 / 6 3 / 2 1）；

P A 6 / I P D . 6 / 1 2 は質量比 2 0 / 1 5 / 6 5（3 2 / 8 / 6 0）；

P A I P D . 9 / 1 2 は質量比 2 0 / 8 0（1 2 / 8 8）；

P A 6 / M P M D . 1 2 / 1 2 は質量比 2 7 / 3 3 / 3 3（4 8 / 1 9 / 3 3）；

P A 6 / 6 . 1 2 / 1 2 は質量比 3 0 / 3 0 / 4 0（4 8 / 1 5 / 3 7）；

P A 6 / P i p . 1 2 / 1 2 は質量比 3 0 / 2 0 / 5 0（4 6 / 1 0 / 4 4）；

P A 6 / 6 . 1 2 / 1 1 / P E G . 1 2 は質量比 2 5 / 2 1 / 2 5 / 3 0（5 0 / 1 4 / 2 8 / 8）；

P A 6 / 6 . 1 0 / 1 1 / P E G . 1 0 は質量比 1 4 / 1 4 / 4 2 / 3 0；

P A 6 / 6 . 6 / 6 . 1 0 / 6 . I は質量比 4 0 / 1 0 / 4 0 / 1 0（6 4 / 7 / 2 3 / 6）；

P A 6 . 1 0 / P i p . 1 0 / P i p . 1 2 は質量比 2 0 / 4 0 / 4 0（4 0 / 3 1 /

10

20

30

40

50

29) ;

PA 6 / 11 / 12 は質量比 10 / 36 / 54 (16 / 33 / 51) ;

PA Pip . 12 / 12 は質量比 35 / 65 (25 / 75) ;

PA IPD . 10 / 12 は質量比 80 / 20 (68 / 32) ;

PA Pip . 10 / 12 は質量比 72 / 28 (64 / 36) ;

PA 6 / 11 は質量比 50 / 50 (64 / 36) ;

PA Pip . 10 / 11 / Pip . 9 は質量比 65 / 30 / 5 (57 / 38 / 5) ;

PA 6 / 6 . 6 / 6 . 10 は質量比 35 / 30 / 35 (58 / 21 / 21) 。

【 0047 】

コポリアミドの例としては、ArkemaによりPlatamid (R) およびPlatamid (R) Rnew、EvonikによりVestamelt (R) 、およびEMSによりGrillex (R) の名称販売されるコポリアミドを特に挙げることができる。

10

【 0048 】

好ましくは、本発明に使用されるポリアミドは、PA Pip . 9、PA Pip . 10、PA Pip . 12、PA Pip . 14、PA Pip . 18、PA Pip . 36、PA AEP . 6、PA AEP . 9、PA AEP . 10、PA AEP . 12、PA AEP . 14、PA AEP . 18、PA AEP . 36およびこれらの混合物から選択される少なくとも1種のホモポリアミドおよび/またはPA Pip . 9 / Pip . 12 / 11、PA 6 / Pip . 12 / 12、PA 6 . 10 / Pip . 10 / Pip . 12、PA Pip . 12 / 12、PA Pip . 10 / 12、PA Pip . 10 / 11 / Pip . 9、特に上で定義された質量比のコポリアミドならびにこれらのコポリアミドの混合物から選択される少なくとも1種のコポリアミドを含む。

20

【 0049 】

有利には、本発明に従った組成物は、いずれの溶剤も含まない。

【 0050 】

本発明に従った組成物は、例えば、フィルム、粉末、繊維状、織られた格子または不織ウェブ、顆粒または成形品およびこれらの混合物の形態である。

【 0051 】

本発明の対象はまた、アクリロニトリル系エラストマー基材S1に接着する方法であり、前記基材S1は、基材S1の全モル数に対して好ましくは1mol%から70mol%のアクリロニトリル、好ましくは1mol%から60mol%のアクリロニトリル、好ましくは10mol%から50mol%のアクリロニトリルを含み、本発明の方法は、前記の本発明に従った組成物を使用することを特徴とする。

30

【 0052 】

好ましくは、前記アクリロニトリル系エラストマー基材S1は、少なくとも1種のブタジエン - アクリロニトリルコポリマー (NBR) 、および/またはこれらの誘導体、例えばカルボキシル化ニトリルゴム (XNBR) 、水素化ニトリルゴム (HNBR) などを含む。

【 0053 】

本発明の特定の実施形態に従って、基材S1は、少なくとも1種の他のアクリロニトリル非含有エラストマー、例えば天然ゴム (NR) 、合成ゴム、例えばスチレン - ブタジエンコポリマー (SBR) 、ポリイソプレン (IR) 、ポリブタジエン (BR) 、ポリクロロプレン (CR) をさらに含み、前記他のエラストマーは、S1の重量に対して50重量%未満を表すことが好ましい。

40

【 0054 】

有利には、前記基材S1は、スチレン - ブタジエンコポリマー (SBR) をさらに含む。好ましくは、基材S1中のNBR / SBRの重量比は、S1がNBRおよびSBRの両方を含む場合、1以上である。

【 0055 】

50

有利には、前記基材 S 1 は、さらに下記の原料、粉状物 (p u l v e r u l e n t) または充填剤、例えばカーボンブラック (例えば、N 5 5 0)、乾燥剤、可塑剤、例えばジオキシセバシン酸塩 (例えば、D O S)、架橋剤、例えばイオウ、加硫活性剤、例えば Z n O、ステアリン酸、加硫促進剤 (例えば、M T B S、T B z T D - 7 0)、酸化防止剤、例えばキノリン (例えば、下記の実施例において T M Q)、安定剤、抗オゾン剤 (実施例において 6 P P D)、U V 安定剤の少なくとも 1 種を含む。

【 0 0 5 6 】

本発明の方法の有利な実施形態に従って、本発明の組成物は、基材 S 1 の配合物に直接統合される。従って、基材 S 1 は、S 1 の全重量に対して 5 重量 % から 9 5 重量 %、好ましくは 1 0 重量 % から 7 0 重量 %、好ましくは 1 0 重量 % から 5 0 重量 % の本発明に従った組成物をさらに含む。

10

【 0 0 5 7 】

有利には、本発明の方法は、基材 S 1 および / またはポリアミド組成物に実施される以下のステップ：熱密閉、押出し、被覆、射出、射出成形、熱成形、カレンダーリングおよび / またはプレス加工の少なくとも 1 つを含む。

【 0 0 5 8 】

第 1 の実施形態に従って、本発明の方法は、2 つの基材 S 1 および S 2 を組み立てることからなり、下記、

液体形態の前記組成物を、

組成物の融点 T_{fc} に近い、またはこれより高い温度、特に $T_{fc} - 30$ から $T_{fc} + 60$ の間の温度において熔融形態で、

20

または、例えば、特許出願 F R 1 2 / 5 6 5 4 6 に記載のような水性分散液の形態のいずれかで、

2 つの基材の少なくとも 1 つの表面に塗布するステップ、

組み立てられる基材の表面を、互いに合わせるステップ、

2 つの基材 S 1 および S 2 が互いに接着する積層体を得られるように、合体からもたらされる組立て品を冷却または放冷するステップ、

を含むことを特徴とする。

【 0 0 5 9 】

本発明に使用する組成物の融点は、有利には 7 0 から 3 0 0、好ましくは 7 0 から 2 8 0、好ましくは 8 0 から 2 3 0 の範囲内である。

30

【 0 0 6 0 】

第 2 の実施形態に従って、本発明の方法は、2 つの基材 S 1 および S 2 を組み立てることからなり、下記、

固体形態の前記組成物を、組み立てられる 2 つの基材 S 1 および S 2 の間に配置するステップ、

組成物の融点 T_{fc} に近い、またはこれより高い温度、特に $T_{fc} - 30$ から $T_{fc} + 60$ の間の温度に、少なくとも接触を維持された S 1 および S 2 の間の境界面を加熱し、接着を熔融させるステップ、

2 つの基材 S 1 および S 2 が互いに接着する積層体を得られるように、(組成物の融点より低い温度に) 冷却するステップ、

40

を含むことを特徴とする。

【 0 0 6 1 】

本発明の組成物が、基材 S 1 の配合物に直接統合される場合、第 3 の実施形態に従って、本発明の方法は、2 つの基材 S 1 および S 2 を組み立てることからなり、基材 S 1 は、S 1 の全重量に対して 5 重量 % から 9 5 重量 % の本発明に従った組成物を含み、下記、

組み立てられる基材 S 1 および S 2 の表面を互いに合わせるステップ、

基材 S 1 の融点 T_{fs} に近い (またはこれより高い。) 温度、特に $T_{fs} - 30$ から $T_{fs} + 60$ の間の温度に、少なくとも 2 つの基材 S 1 および S 2 の間にこのように形成された接触領域を加熱するステップ、

50

少なくとも前記接触領域を、2つの基材S1およびS2が互いに接着する積層体を得るように、(基材S1の融点より低い温度に)冷却するステップ、を含むことを特徴とする。

【0062】

本発明の特定の実施形態に従って、S1の組成物の粘度より低い粘度を有するポリアミド組成物が、基材S1に使用され、従って、基材S1を加熱することによって、ポリアミドがS1の表面を移動し、S1およびS2の境界面において接着を形成する。この場合の例としては、S1がニトリルゴムであり、S2がTPUなどの熱可塑性エラストマーであり、積層材S1-S2は、例えば靴底の製造に役立つ。

【0063】

本発明の方法の特定の実施形態に従って、基材S1の材料および基材S2の材料は、同じ性質である。

【0064】

本発明の方法の別の実施形態に従って、基材S1の材料および基材S2の材料は異なる性質であり、S2は、熱可塑性ポリマー、エラストマー熱可塑性ポリマー(ETP)、ホモポリマーおよびコポリマー、例えばポリアミド、ポリアミン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルエステル、ポリイミド、ポリカーボネート、PVC、フェノール樹脂、架橋もしくは非架橋ポリウレタン、特に発泡形態、ポリ(エチレン-ビニルアセテート)、天然エラストマー、例えば天然ゴムまたは合成エラストマー、例えばブタジエン-アクリロニトリルコポリマー(NBR)、スチレン-ブタジエンコポリマー(SBR)、ポリクロロブレン(CR)、合成ゴム、例えばポリイソブレン(IR)、ポリブタジエン(BR)、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル(ABS)、ポリアクリロニトリル；天然または合成繊維、特に有機ポリマーの繊維、例えば、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリ塩化ビニル、ポリアミドの繊維；グラスファイバーまたはカーボンファイバー；ならびにこれらの繊維から作られる織物材料および生地；ならびにさらに金属、革、紙および厚紙などの材料；極性基材、特に極性基、例えば-OH、-SO₃H、-Clおよび/または-NH₂により官能化された極性基材；ならびにこれらの混合物から選択される。

【0065】

上記の方法は、下記、

接合前に、基材S1および/またはS2の少なくとも1つの接合される表面を洗浄または研磨するステップ、

基材S1およびS2の全体を、接着組成物の融点より高い温度において加熱しながら、プレスに配置するステップ、および/または

基材S1およびS2の全体を、接着組成物の融点より低い温度において、加熱せずにプレスに配置するステップ、

の少なくとも1つをさらに含むことができる。

【0066】

プレスに配置する間、圧力は、有利には、1barから150bar、好ましくは1から100barの範囲であり、この圧力は通常、組み立てられる基材S1(およびS2)に応じて選択される。

【0067】

有利には、本発明に従った方法はいずれの溶剤も使用しない。

【0068】

本発明の対象はさらに、アクリロニトリル系エラストマー基材S1を含む積層体および本発明に従った、上記の組成物である。

【0069】

本発明の対象はさらに、本発明に従った接着組成物を用いて互いに接着された、第1のアクリロニトリル系基材S1および第2の基材S2を含む積層体である。

【0070】

本発明の対象はさらに、アクリロニトリル系エラストマー基材 S 1 のための接着促進剤としての本発明に従った組成物の使用であり、前記接着促進剤は、組成物のアミド官能基の全モル数に対して、50 mol % から 100 mol %、好ましくは 70 mol % から 100 mol % の第 3 級アミド官能基を含む。

【0071】

有利には、接着促進剤は、即時使用のホットメルト接着剤を形成する。

【0072】

または、接着促進剤は、S 1 の全重量に対して、5 重量 % から 95 重量 %、好ましくは 10 重量 % から 70 重量 %、好ましくは 10 重量 % から 50 重量 % の割合で、基材 S 1 の組成物に直接組み込まれる。

10

【0073】

本発明の対象は、従ってさらに、物品の重量に対して、5 重量 % から 95 重量 %、好ましくは 10 重量 % から 70 重量 %、好ましくは 10 重量 % から 50 重量 % の請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載に従った組成物を含むことを特徴とする、アクリロニトリル系エラストマー物品である。

【0074】

基材 S 1 は、特に、成形品または押出し品の形態、例えば、チューブ、パイプ、シール、ベルト、可撓性リザーバ、フィルム、多層材料の層、靴底、特にスポーツ用フットウェアまたは自動車用品であり得る。

【実施例】

20

【0075】

下記の実施例は本発明を例示するが、これに限定されるものではない。

【0076】

[実施例 1]

2 種のゴム板のホットメルト接着のための 2 種のポリアミド組成物の比較

2 種の異なるホットメルトポリアミドを使用する。

【0077】

本発明に従ったポリアミド 1、第 2 級アミンに由来するアミド官能基を含有する少なくとも 1 種のモノマーを含む (コポリアミド Pip . 9 / Pip . 12 / 11、質量百分率 15 / 70 / 15、モル比 16 / 63 / 21 に対応する。)

30

比較ポリアミド 2、第 2 級アミンに由来するアミド官能基を含有するいずれのモノマーも含まない (コポリアミド 6 / 6 . 6 / 6 . 10 / 6 . I、質量百分率 40 / 10 / 40 / 10、モル比 64 / 7 / 23 / 6 に対応する。)

【0078】

2 種の異なる極性ゴム：NBR (ニトリルブタジエンゴム) および CR (クロロプレンゴム) を使用してゴム板を調製する。

【0079】

配合物：

選択した 2 種の配合物はゴム工業に一般的に使用され、下記の表 1 に提示する。

【0080】

40

下記の表において、すべての原料を重量部の数として示し、重量部は「phr」として記される。

【0081】

【表 1】

CR 配合物	A1		NBR 配合物	A2
原料	phr		原料	phr
CR Baypren 110 (CR)	100		NBR Krynac 45.50	100
MgO	4		イオウ	0.5
ZnO	3		ZnO	3
ステアリン酸	0.5		ステアリン酸	1
			TMQ	1
6 PPD	1.5		6 PPD	2
Black N 550	50		Black N 550	95
DOS	15		DOS	25
Rhenogran MTT 80	1		TETD	2
			MTBS	2
TBzTD-70	2.5		TBzTD-70	3

表 1

【 0 0 8 2 】

C R 混合手順：

2 0 0 0 c m ³ の B a n b u r y 密閉式ミキサーにおける C R ベースの調製：

冷気回路を 1 5 において開く

ローター回転速度 5 0 r p m

C R ゴムを 3 0 秒かけて導入

M g O を添加

ステアリン酸、6 P P D、カーボンブラックおよび D O S の導入

1 分後にスィープ

7 分間混合

混合温度は、この時点で 7 8 である。

密閉式ミキサーを加速：

回転速度 3 0 r p m

促進剤 (R h e n o g r a n M T T 8 0、T B z T D および Z n O) の導入

3 分間混合。

【 0 0 8 3 】

ロールミキサーへの取込み：

冷気回路を 1 5 において開く

ロール速度 2 0 および 2 0 r p m

2 . 3 m m の厚みの板として混合物を産出。

【 0 0 8 4 】

N B R 混合手順：

2 0 0 0 c m ³ の B a n b u r y 密閉式ミキサーにおける C R ベースの作製：

冷気回路を 1 5 において開く

ローター回転速度 5 0 r p m

N B R ゴムを 3 0 秒かけて導入

イオウを添加

ステアリン酸、Z n O、T M Q、6 P P D、カーボンブラックおよび D O S の導入

1 分後にスィープ

6 分間混合。

混合温度は、この時点で 9 0 である。

密閉式ミキサーを加速

回転速度 3 0 r p m

促進剤 (T E T D、M T B S、T B z T D) の導入

3 分間混合。

ロールミキサーへの取込み

ロールを 60 に調整

ロール速度 20 および 20 r p m

2 . 3 mm の厚みの板として混合物を取り出す。

板 (3 0 0 × 3 0 0 × 2 mm) を成形するための予備成形品を、これらの板から切り抜く。

【 0 0 8 5 】

板の製造：

板 (3 0 0 × 3 0 0 × 2 mm) を、各エラストマーに関して t 9 5 から 1 7 0 、 1 0 10
0 b a r において成形する。

【 0 0 8 6 】

板の接合：

板表面 (平坦) を、板へのポリアミドの接着をより適切にするために、N B R および C
R の板を、紙やすり (粒度 2 4 0) で研磨する。

【 0 0 8 7 】

3 0 0 × 3 0 0 mm の板を、プレスにおいて 1 5 5 、 3 0 b a r の圧力で 1 5 分間接
合し、次いで、フィルムを圧力下で結晶化する間保持するために、コールドプレス (4 0
) で 3 0 b a r において 1 5 分間直ちに冷却する。

【 0 0 8 8 】

ポリアミドで接合される境界面 (3 0 0 × 3 0 0 板の間) は、長さ 1 6 0 mm × 幅 3 0
0 および試験片、長さ 2 5 0 mm × 幅 2 5 mm、接合長さ 1 5 0 mm を、次いで、 1 8 0
° 剥離試験のためにパンチを使用して切り抜く。

【 0 0 8 9 】

剥離試験：

下記の条件下の剥離力の測定：

規格：N F E N 1 8 9 5

剥離長さ：1 5 0 mm

引張速度：1 0 0 mm / 分

温度：2 3

相対湿度：5 0 %

剥離力は N / c m で表す。

【 0 0 9 0 】

結果を下記の表 2 に提示する。

【 0 0 9 1 】

20

30

【表 2】

	剥離力	
CR + PA1	3.39	試験の平均
	3.60	3.6
	3.80	標準偏差
		0.21
CR + PA2	1.74	試験の平均
	1.67	1.6
	1.51	標準偏差
		0.12
NBR + PA1	40.8	試験の平均
	41.0	41.6
	43.1	標準偏差
		1.31
NBR + PA2	11.0	試験の平均
	11.2	11.3
	11.5	標準偏差
		0.26

表2

【0092】

各試験に関して、平均剥離力を示した。まずPA1で接合されたNBRに関して、接着は非常に強力でゴムに破損が生じたことを指摘すべきである。剥離力は、NBRの方がCRよりも非常に優れている。すべての事例において、PA1はPA2より高い剥離力を示している。さらに、NBR + PA1組立て品の剥離力の値は、この力はゴム試験片の引裂に相当し、剥離力には相当しないので、過少評価されている。

【0093】

破断特性の研究：

CR / ポリアミド：

ポリクロロブレンに関して、破断がゴム / ポリアミド境界面において観察され、2相の間の物体の引裂または移動はなかった。ポリアミドフィルムはわずかに変形し、CRの1方または他方に残存し、CRの表面はポリアミドフィルムを保存しておらず、ポリアミドフィルムはわずかに損傷または変形されたと思われる。

【0094】

これは、CR / ポリアミド接着の低さを反映し、CR / ポリアミドの接着は低剥離力値で密着している。

【0095】

NBR / ポリアミド：

NBRの破断特性は、ポリアミドとゴムとの優れた接着を示す。PA1 / NBR組立て品は、ゴム相に破断が生じたので、引き離すことができず、これは、2つのポリマー間の境界面が非常に良好であることを示唆している。PA2 / NBR組立て品は効率的ではなく、フィブリル化によるPA2フィルムの変形が観察され、併せて、ある位置においてNBRの表面の変形が観察されている。

【0096】

実施例1の試験の結論：

イオウにより加硫処理された、NBRおよびCRエラストマーに基づく通常配合物の混合物の接合試験を、2種の参照ポリアミド：PA1およびPA2により実施した。CRの接合は、NBRにより得られた接合より劣っている。PA1は、2種のエラストマーに関して、PA2により得られた剥離力と比較した場合、より高い剥離力を示す。PA1によるNBRの接合は、測定された最大力がエラストマーにおける密着性破断に対応するので

、質の良い接合である。

【 0 0 9 7 】

[実施例 2]

実施例 2 . 1 - P A 1 による N B R および S B R の (異なる含有量の) ブレンドで構成される 2 種の架橋板の間の接合レベルの比較 :

配合物 :

選択されたベース配合物 C 0 は、実施例 1 に使用されたベース配合物に近く、カーボンブラック、可塑剤の量はより少量である。この配合物はあまり希釈されないので、エラストマーとポリアミドとの間の相互作用が促進されると思われる。

【 0 0 9 8 】

この配合物は、それぞれ N B R / S B R 比を 2 5 / 7 5 、 5 0 / 5 0 および 7 5 / 2 5 で含む 3 種の配合物 (B 1 、 B 2 および B 3) に提供される。

【 0 0 9 9 】

配合を、下記の表 3 に提示する。

【 0 1 0 0 】

【 表 3 】

基材 配合物	B1	B2	B3	C0	C1	C2	C3	C4	D1	D2	D3
原料	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
NBR Krynac 44.50	75	50	25	100	100	100	100	100	100		
NBR Perbunan 28.46										100	
NBR Perbunan 18.46											100
SBR 1502	25	50	75								
イオウ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6 PPD	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
N 550	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
DOS	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
TETD											
MTBS	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TBzTD-70	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Pip 非含有ポリアミド							15	30			
Pip 含有ポリアミド					15	30					

表 3

【 0 1 0 1 】

混合物の調製 :

混合物を、 2000 cm^3 の B a n b u r y 密閉式ミキサーにおいて調製した。密閉式ミキサーにおける混合手順 :

冷気回路を 1 5 において開く

ローター回転速度 5 0 r p m

C R ゴムを 3 0 秒かけて導入

ステアリン酸、Z n O、T M Q、6 P P D、カーボンブラックおよび D O S の導入

1 分後にスリーブ

7 分間混合。

混合温度は、ミキサーの出口において 9 2 から 9 8 の間である。

混合物ベースをロール上に取り、促進剤をこの中に組み込んだ。

ロールミキサーにおける混合手順 :

冷気回路を 1 5 において開く

ロール速度 18 および 24 rpm

促進剤 (MBTS、TBzTD およびイオウ) の導入

2.3 mm の厚みの板として混合物を産出。

板 300 × 300 × 2 mm) を成形するための予備成形品を (を、これらの板から切断する。

【0102】

混合物のレオロジー特徴：

各エラストマーに関して、板 (300 × 300 × 2 mm) を 8 分間 170 および 100 bar の圧力において成形する。

【0103】

PA1 による板の接合：

実施例 1 と同じ条件下の板の接合：

表面を紙やすり (粒度 240) で研磨

ホットプレス：

温度 155

ホットプレス時間 15 分

圧力 25 bar

圧力下の冷却

温度 40

コールドプレス時間 15 分

圧力 30 bar

PA1 で接合される境界面 (300 × 300 の平板の間) は、長さ 160 mm × 幅 30 mm である。長さ 250 mm × 幅 25 mm の大きさ、接合の長さ 150 mm の剥離試験片を、パンチを使用して切り抜く。

【0104】

剥離試験：

剥離力、試験条件：規格 NF EN 1895、剥離長さ：150 mm、引張速度：100 mm/分、温度 23、相対湿度：50%。剥離力は N/cm で表す。

【0105】

結果を下記の表 4 に提示する。

【0106】

【表 4】

	剥離力	
B1 + PA1 (75% NBR)	40.1	試験の平均 (N/cm)
	39.5	39.3
	38.3	標準偏差
		0.92
B2 + PA1 (50/50)	36.8	試験の平均 (N/cm)
	38.4	37.7
	37.9	標準偏差
		0.84
B3 + PA1 (25% NBR)	10.0	試験の平均 (N/cm)
	12.3	11.3
	10.8	標準偏差
		1.16

表 4

【0107】

SBRが主要である混合物と他の2つの混合物との間に著しい差が記され、剥離力の比は、約3から4である。これらの結果は、PA1のSBRへの接着不足を反映している。50%および75%のNBRにおいて得られた平均剥離力が非常に似ているという事実は、これら2種のNBR含有量に関するこの相の連続性、従って50%および75%のSBRの間で転送が生じることを示唆している。

【0108】

NBR/SBR混合物に対する剥離試験における破断特性の研究：

試料B1およびB2は、ゴムの密着性破断を示し、一方、試料B3に関しては、ゴムとポリアミドとの間の分離が存在した。

【0109】

実施例2.1の結論：

SBR/NBRエラストマーに基づく架橋された混合物のPA1による接合は、NBRが過半数配合された混合物においてより高い。接着は、SBRの量が50%未満のエラストマーにおいて密着性である。

【0110】

実施例2.2 - NBR配合物中の添加物としてのポリアミドPA1およびPA2の使用ならびに機械特性への影響

ポリアミドPA2およびPA1のそれぞれを、添加物としてNBR配合物に加える。混合物の配合を下記の表3に詳細に記載する。

【0111】

混合物の調製：

ベースのエラストマー混合物を、2000cm³のBanbury密閉式ミキサーにおいて製造し、ポリアミドをロールミキサーにおいて加える。

密閉式ミキサーにおける混合手順：

冷氣回路を15において開く

ローター回転速度50rpm

CRゴムを30秒かけて導入

ステアリン酸、ZnO、TMQ、6PPD、カーボンブラックおよびDOSの導入

1分後にスリーブ

7分間混合。

混合温度は、ミキサーの出口において93である。

【0112】

ロールにおける混合手順：

ポリアミドの導入

120においてオープン中で15分間混合物の予備加熱

ロール温度30。

ロール速度18および24rpm

混合物の可塑化

カレンダーリング終了後に、先行するカレンダーリングの方向に対して90°で通解させることを4回実施する。

ゴムの可塑化後のポリアミドの導入

添加物の添加（イオウ+TBzTD+MBTS）

2.3mmの厚さの板として混合物の産出。

板（300×300×2mm）を成形するための予備成形品を、これらの板から切断する。

【0113】

機械的試験：

引張試験、試験条件：規格NF ISO37、作用長さ（working length）、1020mm、試験片：H2、引張速度：500mm/分、温度：23、相対湿度：50%。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 4 】

機械的特性を表 5 に提示する。

【 0 1 1 5 】

【表 5】

	C0	C1	C2	C3	C4
ポリアミド含有量 (PCE)	0	15	30	15	30
最大応力 (MPa)	13.3	13.8	13	12.7	13.7
最大伸び (%)	542	460	500	500	466
50% モジュラス (MPa)	1.6	3.3	4.2	2.3	2.6
100% モジュラス (MPa)	2.5	4.5	5.3	3.5	3.8
200% モジュラス (MPa)	5.3	7.4	7.4	6.2	6.8

10

表 5

【 0 1 1 6 】

混合物の極限特性（破断時の破断応力および破断伸び）は、ポリアミドの添加によってほとんど変化しない。他方で、微小変形においてモジュラスの増加が観察される。具体的には、ポリアミドの添加により、50% 伸びにおいて応力値が実質的に非常に増加され、剛性の差は、200% 伸びにおいて少ない。破断の接近が近いほど、実質的に同一の応力が破断に対して得られるまでの、対照の C 0 と試料 C 1 から C 4 との間の差がより小さくなる。ポリアミドは、強加工においてこの剛性を失う。ポリアミド P A 1 はまた、P A 2 より顕著な強化効果を有する。これは境界面の質に起因すると思われるが、含有物のサイズにも起因しており、含有物はこれ自体が境界面の張力およびポリアミドの粘度にも関係している。

20

【 0 1 1 7 】

引裂試験、引裂試験、試験条件：

規格：N F I S O 3 4

試験片の形態：ノッチのある角型 (A n g u l a r) およびノッチのない角型

試験片の切断：カレンダーリング方向およびカレンダーリングに対して垂直方向

引張速度：1 0 0 m m / 分

引裂方向：カレンダーリングおよび横方向

30

温度：2 3

相対湿度：5 0 %

【 0 1 1 8 】

結果を下記の表 6 に提示する。

【 0 1 1 9 】

【表 6】

ノッチなし	C0	C1	C2	C3	C4
ポリアミド含有量	0	15	30	15	30
カレンダーリングに対して 垂直の平均 (N/mm)	45.8	44.6	49.6	45.8	52.5
標準偏差	1.85	1.6	1.2	1.7	2.5
カレンダーリング方向の平均 (N/mm)	41.5	43	47.6	42	45
標準偏差	1.5	2	0.7	0.95	2.15
ノッチあり	C0	C1	C2	C3	C4
カレンダーリングに対して 垂直の平均 (N/mm)	33.5	33.9	41.1	39.1	42.6
標準偏差	1.65	1.8	0.5	0.7	2.8
カレンダーリング方向の平均 (N/mm)	28.51	27.8	37.2	28.7	27.5
標準偏差	0.35	0.3	1	0.7	0.7

表 6

【 0 1 2 0 】

2 種のポリアミドは、含有量 30 phr において引裂強度がわずかに改良される。15 phr のポリアミドにおいて観察された唯一の有意な変化は、PA2 に関する、カレンダーリングに対して垂直方向に引裂されたノッチありの変化である。PA1 が、試料をより等方性にする傾向があることに留意されたく、これは、ノッチありの引裂に関して、全体に目で見てもより分かりやすい。含有物のサイズおよび形状（球形または繊維状）が、これらの差の起源であり得る。

【 0 1 2 1 】

実施例 2 . 2 の結論：

ポリアミドが、原料の時点で NBR 系混合物に加えられた場合、2 種の参照 PA1 および PA2 に関して、50%モジュラスが増加する低変形における材料の強化が観察される。この強化は、PA2 より PA1 に関してより強調され、間違いなく境界面のより優れた適合性によるものであり、このことは先行する実施例においても見ることができる。

【 0 1 2 2 】

引裂強度は、30 phr の PA において改良され、PA1 が、混合物を PA2 より等方性にすることに留意されたい。

【 0 1 2 3 】

配合物 C2 および C4 に関する、ゴム中の PA 含有物の形状、サイズおよび分布を分析するために実施された SEM 観察は、

2 種のポリアミドは、10 μm 以上の含有物が観察されないので、NBR 中に十分分散される、

ポリアミド / NBR 混合物の形態は、2 つの事例において球状であり、含有物は大きな形状因子を有さない、

ポリアミド PA1 は、NBR 中で PA2 より優れて分散し、より小さい含有物をもたらす、

を示した。

【 0 1 2 4 】

[実施例 3]

ポリアミドおよび従来系によるゴム基材の接合の比較

NBR ゴム基材の配合は、表 3 の C0 配合である。

【 0 1 2 5 】

混合物およびNBR板の調製は、実施例2に記載の調製と同様である。

【0126】

2000 cm³のBanbury密閉式ミキサーにおける混合物の調製：

冷氣回路を15において開く

ローター回転速度50 rpm

NBRゴムを30秒かけて導入

ステアリン酸、ZnO、TMQ、6PPD、カーボンブラックおよびDOSの導入
1分後にスリーブ

7分間混合。

混合温度は、このステップの終了時に92である。

10

ロールミキサーにおける取込みおよび加速

冷氣回路を15において開く

ロール速度18および22 rpm

促進剤(MBTS、TBzTDおよびイオウ)の導入

2.3 mmの厚みの板として混合物を産出。

板(300×300×2 mm)を成形するための予備成形品を、これらの板から切り抜く。

【0127】

各エラストマーに関して、板(300×300×2 mm)を10分間170 および100 barの圧力において成形する。

20

【0128】

ポリアミドによる板の接合：

NBR板を、紙やすり(粒度240)で研磨する。実施例1および2で実施した試験に基づき、板の接合条件は以下の通りである。

【0129】

ホットプレスを155において15分、圧力25 barで行い、次いで、30 barの圧力でコールドプレス時間15分間で40に冷却。

【0130】

ポリアミドで接合される境界面(300×300板の間)は、長さ160 mm×幅300 mmである。試験片長さ250 mm×幅25 mm、接合長さ150 mmを、180°剥離試験のためにパンチで切り抜く。

30

【0131】

接着剤および溶解による板の接合：

2種の他の接合方法を実施し、1種は、市販の接着剤、LordによるChemosil X6025を用い、他は、すでに架橋されたNBR混合物の接合のために開発されたNBR混合物の溶解を用いる。

【0132】

ポリアミドによる接合のように、NBR板を紙やすり(粒度240)で研磨する。2つの事例の場合、接合条件は下記の通りである。

【0133】

溶解促進剤または接着剤の均質化

接着または接着剤を、刷毛で接合される2面に塗布

溶剤を、20分間、室温(20)において乾燥

100 barのプレスにおいて、180で、溶解に関しては10分間、接着剤に関しては30分間組立ておよび硬化。

40

【0134】

試験片は、ポリアミドで接合されるNBR混合物と同じである。

【0135】

剥離試験

剥離力、試験条件：規格：NF EN 1895、剥離長さ：150 mm、引張速度：1

50

0 0 m m / 分、温度 2 3 、相对湿度：5 0 %。剥離力は N / c m で表す。

【 0 1 3 6 】

【表 7】

	剥離力	
PA1	83.2	試験の平均
	86.8	86.5
	89.6	標準偏差
		3.2
溶解	28.8	試験の平均
	30.4	30.7
	32.8	標準偏差
		2.0
X6025	26.4	試験の平均
	23.6	25.1
	25.2	標準偏差
		1.4

表 7

【 0 1 3 7 】

剥離力は、P A 1 と比較した場合、溶解または接着剤を使用する方法が半分であることに留意されたい。

【 0 1 3 8 】

破断特性の研究：

C h e m o s i l X 6 0 2 5 および溶解による組立ては、強固な表面をもたらす。接着剤の場合、破断は、基本的に薬剤これ自体またはゴムにおいて生じる。板の表面状態がある場所において見ることができるので、破断は、ゴム / X 6 0 2 5 の境界面にも到達している。

【 0 1 3 9 】

溶解の場合、強固さはより顕著であり、ゴム板の表面はどこからも示されなかった。破断は境界面に位置するのではなく、ゴム中に位置する。境界面の両側から引裂されるゴムの量は、接着剤の場合よりも多い。

【 0 1 4 0 】

最も密着性の破断は P A 1 による組立ての破断であり、ゴム中で 5 c m の破断後、破断が試験片に伝播して、引裂を引き起こすので、試験を停止する。

【 0 1 4 1 】

被験 N B R 系配合物に最も効率的な系の状態を可能にする破断特性および接着力は、P A 1 であり、次いで溶解が来て、最後に接着剤である。

【 0 1 4 2 】

実施例 1 のように、ゴムの破断が N B R / P A 1 組立てに見出され、これは、試験片の片足の引裂を引き起こし、規格により推奨される 1 5 c m の長さ にわたる剥離の実践を不可能にする。2 つの研究結果の間の差は剥離力にある。

【 0 1 4 3 】

[実施例 4]

ポリアミドと、アクリロニトリルの含有量が異なる N B R 基材との接着の研究

配合物：

表 3 のそれぞれ配合物 D 1、D 2 および D 3 である 3 種の N B R 系基材はすべて、4 4 から 5 0 の間のムーニー粘度（指定の 2 番目の数字）を有し、これらのアクリロニトリル含有量は 1 8 % から 4 5 % の範囲（表示の 1 番目の数字）である。配合物の残りは同一のままである。

【 0 1 4 4 】

混合物：

混合物を、実施例 3 と同じ方法に従って調製する。

【 0 1 4 5 】

剥離試験：剥離力を先のように測定する。

【 0 1 4 6 】

【表 8】

	剥離力 (N/cm)	
4450	83.2	試験の平均
	86.8	86.5
	89.6	標準偏差
		3.2
2846	64	試験の平均
	60.8	60.9
	58	標準偏差
		3.0
1846	32.8	試験の平均
	29.2	30.9
	30.8	標準偏差
		1.8

表 8

【 0 1 4 7 】

剥離力値は、アクリロニトリル含有量に直接関連している（表 8）。さらに、NBR 4450 / SBR 混合物に関して得られた値を取った場合、およびゴム混合物中に存在するアクリロニトリルの含有量を計算した場合、剥離力が、アクリロニトリル含有量と直接関連することに留意されたい。このことは、NBR / SBR ゴムの混合物であろうと、または ACN の含有量が異なる NBR であろうと事実であると思われる。

【 0 1 4 8 】

破断特性の研究：

破断特性もまた、アクリロニトリル含有量による境界面の質の進化を明らかに示す。NBR 1846 の混合物の場合、破断がゴム / ポリアミド境界面において 70 % であり、ゴムにおいておよそ 30 % であることに留意されたい。

【 0 1 4 9 】

より多くのアクリロニトリルを含有するゴムに基づく混合物に関しては、破断は常にゴムにおいて発生する。2846 に関しては、試験片の足の引裂は、破断の伝播の 7 から 12 cm 後に発生し、一方、4450 の場合、この引裂は早発であり、伝播の約 5 cm 後である。

【 0 1 5 0 】

実施例 4 の結論：

これらの試験は、本発明に従った PA1 の NBR 系基材への接合の有効性を確認可能にする。

【 0 1 5 1 】

ポリアミドにより得られた剥離力は、溶解または接着剤により測定された剥離力より 2 倍以上高い。

【 0 1 5 2 】

剥離力は、使用するポリマー中のアクリロニトリル含有量が高いほど、これに比例して高くなる。従って、この観察により、NBR のアクリロニトリルの官能基とポリアミドと

の間の特定の親和性が確認される。

【 0 1 5 3 】

結論として、本発明に従った組成物および接合方法は、NBR系基材に対して、溶剤または複数の溶剤の使用を必要とする既存の接合方法より優れた接着を可能にする、単純で無溶剤の接合手段を提供する。

フロントページの続き

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開昭50-087429(JP,A)
特開2009-191266(JP,A)
特表平09-503018(JP,A)
特開平02-070724(JP,A)
特開2002-212535(JP,A)
玉虫伶太 他, エッセンシャル化学辞典, 2001年 4月 3日, 第1版第3刷, p191左欄

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10
B32B 1/00-43/00