

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年10月6日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092971 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 21/00, C08J 3/22, C08K 7/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005574
- (22) 国際出願日: 2005年3月25日 (25.03.2005)
- (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2004-091422 2004年3月26日 (26.03.2004) JP
 - 特願2004-091646 2004年3月26日 (26.03.2004) JP
 - 特願2004-099246 2004年3月30日 (30.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚田 亮 (TSUKADA, Akira) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 野本 宏文 (NOMOTO, Hirofumi) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 茂 (FUJITA, Shigeru) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MASTERBATCH COMPOSITION, RUBBER COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND VULCANIZATE

(54) 発明の名称: マスターバッチ組成物、これを含有してなるゴム組成物及び加硫物

(57) Abstract: A masterbatch composition with which the dispersibility of short fibers in a rubber composition can be heightened. The masterbatch composition comprises 5 to 78 parts by weight of a copolymer rubber (A) having units of an α, β -ethylenically unsaturated nitrile monomer, 5 to 78 parts by weight of a polyfunctional compound (B) and/or a plasticizer (B') having a molecular weight of 400 or higher, and 17 to 90 parts by weight of short fibers (C) having a length of 0.1 to 12 mm (provided that the sum of (A), (B) and/or (B'), and (C) is 100 parts by weight).

(57) 要約: 本発明は、ゴム組成物中の短繊維の分散性を高めることのできるマスターバッチ組成物を提供することを主目的とする。本発明は、 α, β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有共重合ゴム(A)5~78重量部と、多官能性化合物(B)及び/又は分子量が400以上である可塑剤(B')5~78重量部と、0.1~12mmの長さの短繊維(C)17~90重量部(但し(A)と、(B)及び/又は(B')と、(C)との合計は100重量部である)とを含有してなるマスターバッチ組成物を提供することにより、上記課題を解決する。



WO 2005/092971 A1

明 細 書

マスターバッチ組成物、これを含有してなるゴム組成物及び加硫物

技術分野

[0001] 本発明は、短繊維を含むマスターバッチ組成物に関し、さらには、このマスターバッチ組成物を含有してなるゴム組成物およびこのゴム組成物を加硫してなる加硫物に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車においては、エンジンの高出力化、FF化、排ガス対策などによって、エンジンルームの熱的環境条件は過酷化しており、このような使用条件に十分に耐えうるゴムとして、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどのニトリル基含有共重合ゴムの高性能化が種々検討されている。一方、従来より、ゴム組成物に短繊維を配合することにより、得られるゴム成形物の引張強さや引張応力等の機械的特性が向上することが知られている。しかしながら、この短繊維をゴム組成物中に均一に分散させることは極めて困難であり、単にゴム組成物中に短繊維を添加しただけでは、短繊維同士が絡み合っ塊となり、所望の効果が得られにくいといった問題がある。

[0003] この問題を解決する方法として、特許文献1には、短繊維を分散させるゴム(マトリックスゴム)をペレット化することにより混練り時のマトリックスゴムと短繊維との接触面積を大きくし、さらに短繊維とマトリックスゴムとの配合量比および混練機に対するマトリックスゴムの充填率を制御することにより、短繊維をマトリックスゴムに分散させる技術が開示されている。しかしながら、このように混練条件を制御しても短繊維を良好な状態に分散させることは困難である。

[0004] また、特許文献2には、ポリマーと短繊維との混練り時に軟化剤を用いることによりゴム組成物中に短繊維を分散させる技術が開示されている。この技術は、軟化剤を短繊維に浸透させて短繊維同士が絡まるのを防止することによりゴム組成物中の短繊維の分散性を向上させるものである。しかしながら、軟化剤を短繊維に十分に浸透させるためには短繊維の10体積%以上を配合する必要がある、例えば、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムなどの比較的極性の高いゴムを用いる場合には、軟化剤

とゴムとの相溶性が悪く、このように多量の軟化剤を配合することは困難であった。また、この特許文献2には、軟化剤としてジ-(2-エチルヘキシル)フタレートやジ-(2-エチルヘキシル)アジペートが例示されている。しかしながら、これらの軟化剤を多量に用いるとブリードが生じてしまい、短繊維に浸透させるために十分な量の軟化剤を配合することは困難であった。また、耐熱老化性が不十分であり、過酷な熱的環境条件下では使用しにくいといった問題があった。

[0005] 一方、特許文献3には、液状エラストマーに短繊維と充填剤とを配合したマスターバッチを用いることにより、ゴム組成物中の短繊維の分散性を向上させる技術が開示されている。この技術によれば、短繊維と充填剤とをあらかじめ混練し、短繊維をほぐしてから、液状エラストマーに配合してなるマスターバッチを用いることにより、ゴム組成物中の短繊維の分散性を向上させることができる。しかしながら、多量の短繊維を分散させるためには充填剤の配合量も増加させる必要があり、ゴム組成物中にこれら短繊維及び充填剤を均一に分散させることは困難であった。

[0006] 特許文献1:特開平6-207027号公報
特許文献2:特開平8-239484号公報
特許文献3:特開昭63-137940号公報
発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、ゴム組成物中の短繊維の分散性を高めることのできるマスターバッチ組成物を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意検討した結果、軟化剤に代えて多官能性化合物を用いることにより、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムなどの比較的極性の高いゴムを用いた場合でも、また、特定分子量の可塑剤(軟化剤を含む)を用いることにより、短繊維同士が絡まるのを防止するために十分な量を配合することができることを見だし、本発明を完成させるに至った。また、本発明者らは、マスターバッチのマトリックス成分として所定の粘度範囲の液状ゴム組成物を用い、この液状ゴム組成物と短繊維とを所定の割合で用いることにより、充填剤を所定量以下としても、さらに

は配合しなくてもゴム組成物中の短繊維の分散性が向上することを見だし、本発明を完成させるに至った。

[0009] かくして本発明によれば、以下の発明1〜7が提供される。

1. α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有共重合ゴム(A)5〜78重量部と、多官能性化合物(B)及び／又は分子量が400以上である可塑剤(B')5〜78重量部と、0.1〜12mmの長さの短繊維(C)17〜90重量部(但し(A)と、(B)及び／又は(B')と、(C)との合計は100重量部である)とを含有してなるマスターバッチ組成物。
2. α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有共重合ゴム(A)が、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量が40重量%以下であるニトリル基含有共重合ゴムである上記1記載のマスターバッチ組成物。
3. 上記1又は2に記載のマスターバッチ組成物を含有してなるゴム組成物。
4. 上記3に記載のゴム組成物を加硫してなる加硫物。
5. ブルックフィールド型粘度計による70°Cの粘度が500パスカル秒以下である液状ゴム組成物(X)100重量部に対し、0.1〜12mmの長さを有する短繊維(Y)25〜50重量部を含有してなるマスターバッチ組成物であって、前記マスターバッチ組成物中の充填剤の含有量が8重量%以下であることを特徴とするマスターバッチ組成物。
6. 上記5に記載のマスターバッチ組成物を含有してなるゴム組成物。
7. 上記6に記載のゴム組成物を加硫してなる加硫物。

発明の効果

[0010] 本発明のマスターバッチ組成物を用いることにより、これを用いて得られたゴム組成物中に短繊維を容易に分散させることができるといった効果を奏する。このゴム組成物を加硫してなる加硫物は、引張強さや引張応力等の機械的特性に優れたものとなる。また、多官能性化合物及び可塑剤を前記所定量含むマスターバッチ組成物を用いて得られた加硫物は、さらに圧縮永久ひずみや耐熱老化性に優れたものとなる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明のマスターバッチ組成物およびこれを含有してなるゴム組成物、なら

びにこのゴム組成物を加硫してなる加硫物について詳細に説明する。

[0012] A. マスターバッチ組成物

本発明のマスターバッチ組成物は、第1の態様と第2の態様との二つの態様がある。これらについて、それぞれ分けて説明する。

[0013] (第1の態様)

本態様のマスターバッチ組成物は、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有共重合ゴム(A)5-78重量部と、多官能性化合物(B)及び/又は分子量が400以上である可塑剤(B')5-78重量部と、0.1-12mmの長さの短繊維(C)17-90重量部(但し(A)と、(B)及び/又は(B')と、(C)との合計は100重量部である)とを含有してなることを特徴とする。

[0014] 本態様に用いられる α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有共重合ゴム(A)(以下、単にニトリル基含有共重合ゴム(A)と称する場合がある。)は、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体を他の単量体と共重合して得られるゴムである。

[0015] ここで、上記ニトリル基含有共重合ゴム(A)において、可塑剤(B')を5-78重量部の範囲で用いる場合の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量は、40重量%以下であることが好ましく、より好ましくは39重量%以下、さらに好ましくは38重量%以下である。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量が多すぎると、ニトリル基含有共重合ゴム(A)と可塑剤(B')との相溶性が得られにくくなり、ブリードが生じやすくなる傾向にある。また、耐寒性も劣る傾向にある。一方、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量は、好ましくは10重量%以上であり、より好ましくは12重量%以上、さらに好ましくは14重量%以上である。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量が少なすぎると、耐油性が低下する傾向にある。すなわち、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量としては、好ましくは10-40重量%、より好ましくは12-39重量%、さらに好ましくは14-38重量%である。

[0016] また、可塑剤(B')が上記範囲で用いられない場合の上記ニトリル基含有共重合ゴム(A)の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量は、好ましくは10-60重量%、より好ましくは12-55重量%、さらに好ましくは14-50重量%である。 α

, β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量が少なすぎると耐油性が得られない場合があり、逆に多すぎると耐寒性が劣る傾向にある。

[0017] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどが挙げられ、中でも、アクリロニトリルが好ましい。

[0018] 上記 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体と共重合させる他の単量体としては、共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体などが例示される。

共役ジエン系単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられ、中でも1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

非共役ジエン系単量体としては、炭素数5-12のものが好ましく、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどが例示される。

[0019] さらに、他の単量体として、 α -オレフィン、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸及びそのエステル、 α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸及びその無水物又はそのエステル、共重合性の老化防止剤などを共重合してもよい。

α -オレフィンとしては、炭素数2-12のものが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが例示される。

芳香族ビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。フッ素含有ビニル系単量体としては、例えば、フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、*o*-トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

[0020] α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルなどが挙げられる。 α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸としては、例

えば、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物としては、例えば、無水イタコン酸、無水マレイン酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸エステルとしては、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ-n-ブチル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジ-n-ブチル、イタコン酸ジ-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

共重合性の老化防止剤としては、例えば、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)シンナムアミド、N-(4-アニリノフェニル)クロトンアミド、N-フェニル-4-(3-ビニルベンジルオキシ)アニリン、N-フェニル-4-(4-ビニルベンジルオキシ)アニリンなどが挙げられる。

ニトリル基含有共重合ゴム(A)としては、通常、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム及びその水素化物が好ましく用いられる。

[0021] 上記ニトリル基含有共重合ゴム(A)は、マスターバッチ組成物を用いたゴム組成物が、特に耐熱性や耐候性などを高度に要求される用途に用いられる場合には、ヨウ素価の比較的小さいもの、例えばヨウ素価120以下のものを用いることが好ましい。

[0022] 上記ニトリル基含有共重合ゴム(A)の100°Cにおけるムーニー粘度 $ML_{(1+4)}$ は、好ましくは5-300、より好ましくは10-250、さらに好ましくは15-200である。ムーニー粘度が小さすぎると得られる加硫物の機械的特性が劣る傾向にあり、逆に大きすぎると加工性が劣る傾向にある。

[0023] 本態様に用いられる多官能性化合物(B)は、エチレン性不飽和二重結合を2以上、好ましくは2-3有するものであれば特に限定されるものではないが、150°C以下で液状であることが好ましい。多官能性化合物(B)がこの温度範囲で液状であると、短繊維に十分に浸透することができ、短繊維同士が絡まるのを効果的に防止することができるからである。

[0024] 本態様に用いられる多官能性化合物(B)としては、エチレン性不飽和二重結合を2以上有する、アリル化合物、ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド等が例示される。

アリル化合物としては、例えば、トリ(メタ)アリルシアヌレート、トリ(メタ)アリルイソシ

アヌレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレートなどが挙げられる。

ビニル化合物としては、例えば、ジビニルビフェニル、ジビニルベンゼン、トリビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。

[0025] (メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、グリセリルプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、アルコキシレイテッドビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロポキシレイテッドビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、アルコキシレイテッド水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロポキシレイテッド水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジアルコキシジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニルジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

(メタ)アクリル酸アミドとしては、メチレンビスアクリルアミドなどが挙げられる。

[0026] これらの多官能性化合物の中でも、トリアリルシアヌレート、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クリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレートが好ましい。

これらの多官能性化合物(B)は、1種単独でも2種以上を組み合わせて用いることもできる。

[0027] 本態様においては、このように多官能性化合物(B)を用いることにより短繊維に浸透させるために十分な量を配合しても、上記ニトリル基含有共重合ゴム(A)との相溶性を損なうことなく、均一に分散させることができる。

[0028] 本態様に用いられる可塑剤(B')は、分子量が400以上であることを要し、好ましくは410以上、より好ましくは420以上である。分子量が小さすぎるとゴム成形品の耐熱老化性が劣る傾向にある。

[0029] 可塑剤(B')としては、分子量が400以上のものであれば特に限定されるものではなく、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、トリメリット酸誘導体、コハク酸誘導体、くえん酸誘導体、リン酸誘導体、グルタル酸誘導体、グリコール誘導体、エポキシ誘導体、ポリエステル系可塑剤、重合形可塑剤などが挙げられる。

[0030] フタル酸誘導体としては、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジトリデシル、炭素数6-11のフタル酸ジアルキル(フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジウンデシルなど)、フタル酸ベンジル、フタル酸系ポリエステル等が例示される。

アジピン酸誘導体としては、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジn-ヘキシル、アジピン酸ジエトキシエチル、アジピン酸系ポリエステル等が例示される。

アゼライン酸誘導体としては、アゼライン酸ジジオクチル等が例示される。

セバシン酸誘導体としては、セバシン酸ジジオクチル、セバシン酸ジブトキシエトキシエチルの置換品等が例示される。

ドデカン-2-酸誘導体としては、ジ-2-エチルヘキシル・ドデカネジオエート等が例示される。

[0031] トリメリット酸誘導体としては、トリ-(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリ-n-オクチル・トリメリテート、トリイソデシル・トリメリテート、トリイソオクチル・トリメリテート、高級アルコール・トリメリテート、リニアートリメリテート、トリメリット酸トリアルキル等が例示される。

コハク酸誘導体としては、コハク酸ジジオクチル等が例示される。

くえん酸誘導体としては、アセチル・トリエチル・シトレート、アセチル・トリ-(2-エチルヘキシル)シトレート等が例示される。

リン酸誘導体としては、トリ-(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリキシレニル・ホスフェート等が例示される。

グルタル酸誘導体としては、ジアルキルジエチル・グルタレート、ジブトキシエトキシエチル・グルタレート、ジデシル・グルタレート、ジイソデシル・グルタレート、ポリエステル・グルタレート等が例示される。

[0032] グリコール誘導体としては、トリエチレングリコール・ジ-(2-エチル・ヘキソエート)、トリエチレングリコール・ジペラルゴネート、ポリエチレングリコール等が例示される。

エポキシ誘導体としてはエポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、エポキシ化脂肪酸モノエステル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、エポキシ化オクチルトーレート、エポキシ化グリコールジオレート等が例示される。

重合形可塑剤としては、ポリエステル系可塑剤、ポリエーテル系可塑剤、ポリ- α -メチルスチレン等が例示される。

これらの可塑剤(B')は、1種単独でも2種以上を組み合わせることもできる。

[0033] 本態様においては、このように特定の分子量を有する可塑剤(B')を用いることにより短繊維に浸透させるために十分な量を配合しても、上記ニトリル基含有共重合ゴム(A)との相溶性を損なうことなく、均一に分散させることができる。

[0034] 本態様に用いられる短繊維(C)としては、0.1~12mmの長さを有することを要し、好ましくは0.3~10mm、より好ましくは0.5~8mmである。短繊維(C)の長さが長すぎると短繊維同士が絡まって塊になりやすく、ゴム組成物中に分散しにくくなる傾向にあり、逆に短すぎると所望の引張強さや引張応力等の機械的特性が得られない場合があり、また、圧縮永久ひずみが劣る傾向にある。

[0035] 短繊維(C)としては、有機繊維及び無機繊維が挙げられる。有機繊維としては、綿、木材セルロース繊維等の天然繊維；ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、レーヨン、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアリレート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、フッ素系ポリマー等の合成繊維；等が例示される。無機繊維としてはガラス繊維、炭素繊維等が例示される。本態様においては、中でも合成繊維を用いることが好ましく、ゴム成形物に引張強さや引張応力等の機械的特性を付与する効果が高いことからポリアミドを用いることがより好ましい。ポリアミドとしては、脂肪族鎖を主とするポリアミド、芳香族鎖を主とするポリアミドなどが挙げられるが、中でも芳香族鎖を主とするポリアミドが好ましい。芳香族鎖を主とするポリアミドの中では、通常アラミドと称されるものが好ましく、p-フェニレンテレ

フタルアミドからなるものが特に好ましい。

また、短繊維はフィブリルを有するパルプ状のものでもよく、さらに、エポキシ系接着剤、イソシアネート系接着剤、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂/ラテックス等による各種処理を施したものでもよい。これらの短繊維は1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0036] 本態様のマスターバッチ組成物は、前記ニトリル基含有共重合ゴム(A)と、多官能性化合物(B)及び/又は分子量が400以上である可塑剤(B')と、0.1~12mmの長さの短繊維(C)とを含有してなり、これら各成分の割合は、ニトリル基含有共重合ゴム(A)5~78重量部、多官能性化合物(B)及び/又は分子量が400以上である可塑剤(B')5~78重量部、及び0.1~12mmの長さの短繊維(C)17~90重量部(但し(A)と、(B)及び/又は(B')と、(C)との合計は100重量部である:以降同じ)であることを要し、好ましくは、ニトリル基含有共重合ゴム(A)10~71重量部、多官能性化合物(B)及び/又は可塑剤(B')10~71重量部、及び0.1~12mmの長さの短繊維(C)19~80重量部、より好ましくは、ニトリル基含有共重合ゴム(A)15~65重量部、多官能性化合物(B)及び/又は可塑剤(B')15~65重量部、及び0.1~12mmの長さの短繊維(C)20~70重量部である。

[0037] 多官能性化合物(B)の含有量が少なすぎると、短繊維に十分に浸透することができないため、ゴム組成物中の短繊維の分散性が劣る傾向にある。逆に多すぎると、得られるゴム組成物にブリードが生じるおそれがある。また、可塑剤(B')の含有量が少なすぎると、短繊維に十分に浸透させることができないため、ゴム組成物中の短繊維の分散性が劣る傾向にある。逆に多すぎると、可塑剤が表面にブリードしやすく、取り扱いが困難になる。また、ゴム成形品の耐熱老化性が低下する傾向にある。

また、短繊維(C)の含有量が少なすぎると、ゴム成形物に所望の引張強さや引張応力等の機械的特性を付与することが困難になる場合がある。特に引張応力や硬さが不十分となる傾向にある。一方、多すぎると短繊維(C)の分散性が悪くなり、特に引張強さと伸びが得られにくくなる傾向にある。

[0038] 本態様のマスターバッチ組成物には、本態様の目的を損なわない範囲で、本発明の可塑剤以外の可塑剤や軟化剤および油脂類などの150℃以下で液状となる物質

を含有していてもよい。これらの液状物質は、一般的にゴムに使用されるものであれば特に限定されるものではない。これらの配合量は、多官能性化合物(B)及び／又は可塑剤(B')と前記液状物質との合計量中、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。

[0039] さらに本態様のマスターバッチ組成物には、一般的なゴムに用いられる配合剤、例えば、充填剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、顔料、粘着付与剤、スコーチ防止剤等を含有してもよい。これらの配合量は、本態様の効果を実質的に阻害しない範囲であれば特に限定されるものではない。

[0040] 本態様のマスターバッチ組成物の製造方法は、特に限定されず、例えば、まず、ニトリル基含有共重合ゴム(A)と、多官能性化合物(B)及び／又は可塑剤(B')と、短繊維(C)とを混練し、その後、必要に応じて充填剤等の配合剤を添加し混練することにより製造することができる。また、短繊維(C)と多官能性化合物(B)及び／又は可塑剤(B')とを混練した後、ニトリル基含有共重合ゴム(A)を添加して更に混練することにより製造することができる。このように本態様においては、ニトリル基含有共重合ゴム(A)をペレット化する必要がなく、簡便な方法により短繊維の分散性が良好なマスターバッチ組成物を得ることができる。

[0041] また、ラテックス状態のニトリル基含有共重合ゴム(A)の組成物に短繊維(C)を添加し、凝固したものに多官能性化合物(B)及び／又は可塑剤(B')を混合することによって、またはラテックス状態のニトリル基含有共重合ゴム(A)の組成物に多官能性化合物(B)及び／又は可塑剤(B')を添加し、凝固したものに短繊維(C)を混合することによってマスターバッチ組成物を得ることができる。

また、ラテックス状態のニトリル基含有共重合ゴム(A)の組成物に多官能性化合物(B)及び／又は可塑剤(B')と短繊維(C)とを添加し、凝固することによって、マスターバッチ組成物を得ることができる。

この場合は、前記多官能性化合物(B)及び／又は可塑剤(B')と短繊維(C)とを含めた配合剤を直接添加してもよいし、予めそれらの配合剤を乳化液にしてから添加してもよい。また、界面活性剤、安定剤、保護コロイド剤、感熱剤、凍結防止剤、消泡剤、増粘剤、水、乳化剤、pH調整剤等を添加してもよい。

[0042] このような本態様のマスターバッチ組成物を用いることにより、ゴム組成物中に容易に短繊維を分散させることができる。このようにゴム組成物中に短繊維を分散させることにより、これを用いて得られるゴム成形物の引張強さや引張応力等の機械的特性を高めることができる。また、圧縮永久ひずみや耐熱老化性に優れたものとすることができる。

[0043] (第2の態様)

本態様のマスターバッチ組成物は、ブルックフィールド型粘度計による70℃の粘度が500パスカル秒以下である液状ゴム組成物(X)100重量部に対し、0.1～12mmの長さを有する短繊維(Y)25～550重量部を含有してなるマスターバッチ組成物であって、上記マスターバッチ組成物中の充填剤の含有量が8重量%以下であることを特徴とする。

[0044] ここでいう液状ゴム組成物(X)は、液状ゴムを含有することを要し、さらに必要に応じて可塑剤、軟化剤、油脂類および多官能性化合物などの、150℃以下で液状となる物質を含有するものである。

[0045] 本態様において、上記液状ゴム組成物(X)のブルックフィールド型粘度計による70℃の粘度は、500パスカル秒以下であることを要するが、好ましくは300パスカル秒以下、より好ましくは100パスカル秒以下である。この範囲より高いと短繊維が上記液状ゴム組成物(X)中に混ざりにくく、このためゴム組成物中の短繊維の分散性が悪くなる傾向にある。

[0046] 一方、上記液状ゴム組成物(X)の粘度は、通常、0.0001パスカル秒以上である。この範囲より低いと、これを用いたゴム組成物にブリードが生じるおそれがある。

すなわち、液状ゴム組成物(X)の上記粘度としては、好ましくは0.0001～500パスカル秒、より好ましくは0.0001～300パスカル秒、さらに好ましくは0.0001～100パスカル秒である。

[0047] 上記液状ゴム組成物(X)に含有される液状ゴムは、一般に液状ゴムとして公知の物質であれば特に限定されるものではないが、短繊維の分散性を向上させる効果が高いことから、ブルックフィールド型粘度計による70℃の粘度は、900パスカル秒以下であることが好ましく、より好ましくは800パスカル秒以下、さらに好ましくは700パ

スカル秒以下である。この範囲より高いと短繊維が液状ゴム中に分散しにくくなる傾向があり、このためゴム組成物中の短繊維の分散性が劣る傾向にある。

[0048] 一方、上記液状ゴムの粘度は、通常、0.0001パスカル秒以上、好ましくは0.0002パスカル秒以上、より好ましくは0.0003パスカル秒以上である。この範囲より低いと、せん断応力がかからないため、マスターバッチ組成物がゴム組成物に分散しにくくなる傾向にある。

すなわち、液状ゴムの上記粘度としては、好ましくは0.0001～900パスカル秒、より好ましくは0.0002～800パスカル秒、さらに好ましくは0.0003～700パスカル秒である。

[0049] 上記液状ゴムの重量平均分子量(Mw)は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算値)による測定値で、好ましくは100～50,000、より好ましくは200～40,000、さらに好ましくは300～30,000である。Mwが、かかる範囲にある液状ゴムは、通常、上記の通りの粘度を示し得る。

[0050] 本態様に用いられる液状ゴムとしては、例えば、公知の、液状ジエン系ゴム、液状シリコーン系ゴム、液状アクリル系ゴム、液状ウレタン系ゴムおよび液状多硫化ゴムなどが挙げられる。これらの液状ゴムの中でも、液状ジエン系ゴムを用いることが好ましく、さらにその中でも液状ニトリル基含有ジエン系ゴムおよびその水素化物を用いることが好ましい。ニトリル基含有ジエン系ゴムおよびその水素化物は、短繊維との相互作用により顕著な補強効果を発現することができ、また、本態様のマスターバッチ組成物を配合するゴム組成物のゴム成分としてもニトリル基含有ジエン系ゴムおよびその水素化物を用いる場合に、このゴム組成物中の本態様のマスターバッチ組成物の分散性を優れたものとすることができるからである。また、これらの液状ゴムは、1種単独でも2種以上を組み合わせて用いることもできる。

[0051] 本態様に好ましく用いられる液状ニトリル基含有ジエン系ゴムは、ニトリル基を有する液状ジエン系ゴムであれば特に限定はないが、例えば、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体を他の単量体と共重合して得られるゴムである。当該ジエン系ゴムにおける α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量としては、好ましくは10～45重量%、より好ましくは15～40重量%である。また、ヨウ素価としては、120以

下が好ましい。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどが挙げられ、アクリロニトリルが好ましい。

[0052] α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体と共重合させる他の単量体としては、共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体などが例示される。共役ジエン系単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられ、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。非共役ジエン系単量体は、好ましくは炭素数が5-12のものであり、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどが例示される。さらに、 α -オレフィン、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸及びそのエステル、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸及びその無水物又はそのエステル、共重合性の老化防止剤などを共重合してもよい。

[0053] α -オレフィンとしては、炭素数が2-12のものが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが例示される。芳香族ビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。フッ素含有ビニル系単量体としては、例えば、フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、*o*-トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸としては、例えば、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物としては、例えば、無水イタコン酸、無水マレイン酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸エステルとしては、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ-*n*-ブチル、フマル酸ジ-2エチルヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジ

エチル、イタコン酸ジ-n-ブチル、イタコン酸ジ-2エチルヘキシルなどが挙げられる。共重合性の老化防止剤としては、例えば、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)シンナムアミド、N-(4-アニリノフェニル)クロトンアミド、N-フェニル-4-(3-ビニルベンジルオキシ)アニリン、N-フェニル-4-(4-ビニルベンジルオキシ)アニリンなどが挙げられる。

液状ゴムとしては、通常、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム及びその水素化物が好ましく用いられる。

[0054] 液状ゴム組成物(X)中の上記液状ゴムの含有量は、好ましくは3重量%以上、より好ましくは6重量%以上、さらに好ましくは9重量%以上である。液状ゴムの含有量が少なすぎると、ゴム組成物中の短繊維の分散性が低下したり、ゴム組成物にブリードが生じたりするおそれがある。

[0055] 前述したように、上記液状ゴム組成物(X)には、本態様の目的を損なわない範囲で、さらに可塑剤、軟化剤、油脂類および多官能性化合物などの、150°C以下で液状となる物質を含有していてもよい。可塑剤(軟化剤を含む)および多官能性化合物としては、第1の態様で説明したものが好適に使用される。液状ゴムに対する使用割合も、第1の態様におけるニトリル基含有共重合ゴム(A)に対する使用割合に従えばよい。これらの液状物質を用いることにより、液状ゴム組成物(X)中の液状ゴムの粘度が高い場合でも、該組成物の粘度を500パスカル秒以下にすることができ、従って、ゴム組成物中への短繊維の分散性を向上させることができる。これらの液状物質は、一般的にゴムに使用されるものであれば特に限定されるものではない。

[0056] 上記液状ゴム組成物(X)の製造方法は特に限定されず、一般的なゴム組成物の製造方法に従って各成分を配合し、混練することにより製造することができる。前記液状物質を配合する場合には、液状ゴムと液状物質とを予め混合し、これに混練機により短繊維を混合してもよいし、後述するマスターバッチ組成物の製造時に混練機中で一括混合してもよい。

[0057] 本態様に用いられる短繊維(Y)の長さや種類に関しては、上記第1の態様において短繊維(C)として説明したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0058] 短繊維(Y)の含有量は、上記液状ゴム組成物(X)100重量部に対し、25-550重

量部であることを要し、好ましくは27〜500重量部、より好ましくは29〜450重量部である。短繊維(Y)の含有量が少なすぎると、ゴム成形物(ゴム組成物を加硫してなる加硫物)に所望の引張強さや引張応力等の機械的特性を付与することが困難になる場合があり、逆に多すぎると分散性が悪くなり、特に引張強さと伸びが得られにくくなる傾向にある。

[0059] 本態様においては、所定の粘度の液状ゴム組成物(X)を用いることにより、充填剤を所定量以下としても、さらには配合しなくてもゴム組成物中に短繊維を分散させることを可能とする。このため、本態様のマスターバッチ組成物中の充填剤の含有量は8重量%以下とすることができる。さらに充填剤の分散性を良好なものとすることから、充填剤の含有量は、好ましくは7重量%以下、より好ましくは5重量%以下とする。本態様においては、このように充填剤の含有量を低減することにより、充填剤の分散性を考慮する必要がなく、ゴム組成物中に短繊維をより容易に分散させることができる。充填剤としては、一般的にゴムに用いられる、カーボンブラック、シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウムなどが例示される。

なお、本態様のマスターバッチ組成物中の液状ゴム組成物(X)の含有量は、液状ゴム換算で、好ましくは15〜80重量%、より好ましくは20〜75重量%である。

[0060] 本態様のマスターバッチ組成物には、一般的なゴムに用いられる配合剤、例えば、上記以外の充填剤(補強剤を含む)、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、加硫遅延剤、顔料、粘着付与剤、スコーチ防止剤等を含有してもよい。これらの配合量は、本態様の効果を実質的に阻害しない範囲であれば特に限定されるものではない。

[0061] 本態様のマスターバッチ組成物の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、まず、液状ゴム組成物(X)と短繊維(Y)とを混練し、その後、必要に応じて充填剤等の配合剤を添加し混練することにより製造することができる。このように本態様においては、短繊維をあらかじめほぐす必要がなく、簡便な方法により短繊維の分散性が良好なマスターバッチ組成物を得ることができる。また、ラテックス状態の液状ゴム組成物(X)に短繊維(Y)を混合し、凝固することによってもマスターバッチ組成物を得ることができる。この場合、前記配合剤はラテックスに直接添加してもよいし、予

め乳化液にしてから添加してもよい。また、界面活性剤、安定剤、保護コロイド剤、感熱剤、凍結防止剤、消泡剤、増粘剤、水、乳化剤、pH調整剤等を添加してもよい。

[0062] このような本態様のマスターバッチ組成物を用いることにより、ゴム組成物中に容易に短繊維を分散させることができる。このようにゴム組成物中に短繊維を分散させることにより、これを用いて得られるゴム成形物の引張強さや引張応力等の機械的特性を高めることができる。

[0063] B. ゴム組成物

本発明のゴム組成物は、前記「A. マスターバッチ組成物」の欄で詳述した第1の態様または第2の態様のマスターバッチ組成物を含有してなることを特徴とする。本発明においては、このようなマスターバッチ組成物を含有することにより、短繊維の分散性に優れたゴム組成物とすることができる。

[0064] 本発明に用いられるマスターバッチ組成物としては、ゴム組成物中にマスターバッチ組成物をより容易に分散させることができる点で、このマスターバッチ組成物に用いられるニトリル基含有共重合ゴム(A)又は液状ゴム組成物(X)中の液状ゴムと、これを配合するゴム組成物のマトリックス成分であるゴムとの相溶性が良好なものを適宜選択することが好ましい。

[0065] 本発明のゴム組成物中のマスターバッチ組成物の含有量は、ゴム組成物中に分散可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、ゴム組成物のマトリックス成分である前記ゴム成分の合計量100重量部に対し、好ましくは0.12～175重量部、より好ましくは0.6～100重量部、さらに好ましくは1.2～50重量部である。マスターバッチ組成物の含有量が少なすぎると、引張強さや引張応力等の機械的特性が十分に付与できない場合があり、逆に多すぎると、加工性に劣る場合があり、さらにマスターバッチ組成物中に含有される多官能性化合物等の液状成分がブリードする場合がある。

[0066] 本発明のゴム組成物においては、上記マスターバッチ組成物を含有することにより、短繊維を容易に分散させることができる。本発明のゴム組成物中の短繊維の含有量は、ゴム組成物のマトリックス成分である前記ゴム成分の合計量100重量部に対し、好ましくは0.1～35重量部、より好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～

10重量部である。この範囲であれば、通常の混合方法により短繊維の分散性に優れたゴム組成物とすることができる。

[0067] 本発明のゴム組成物中にマトリックス成分として含まれるゴムとしては、通常公知のゴムであれば特に限定されるものではないが、短繊維を分散させることにより顕著な補強効果が得られることから、ニトリル基を含有するジエン系ゴムおよびその水素化物、例えば、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムおよびその水素化物を用いることが好ましい。特に、耐熱老化性、耐候性などが必要とされる場合は、水素化物を用いることが好ましい。

[0068] 本発明のゴム組成物には、一般的なゴムに使用される配合剤を含むことができる。配合剤としては、上記「A. マスターバッチ組成物」の欄において説明したものと同一ものを例示することができる。その中で特に加硫剤としては、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸金属塩、有機過酸化物加硫剤を含有することが好ましい。

[0069] 本発明のゴム組成物の製造方法は、一般のゴム組成物の製造方法と同様であり、例えば、あらかじめ混練したゴム組成物のマトリックス成分を構成する1以上のゴムからなるゴム組成物に、上記マスターバッチ組成物を配合し、さらに混練することにより製造することができる。本発明においては、このように上記マスターバッチ組成物を配合し混練するという簡便な方法により、短繊維の分散性に優れたゴム組成物を得ることができる。

[0070] C. 加硫物

本発明の加硫物は、上記「B. ゴム組成物」の欄で詳述したゴム組成物に加硫剤を配合し加硫させてなることを特徴とする。本発明の加硫物は、短繊維の分散性に優れたゴム組成物を加硫してなるものであるので、引張強さや引張応力等の機械的特性に優れたものとなる。また、本発明の加硫物は、圧縮永久ひずみや耐熱老化性に優れたものとなる。圧縮永久ひずみに優れる、すなわち、該ひずみが小さいと、変形しても長期にわたって一定の形状を保持することができる。また、耐熱老化性に優れると、熱などに対し劣化しにくくなる。

[0071] 本発明のゴム組成物での加硫剤の配合量としては、ゴム組成物中の全ゴム成分100重量部に対し、好ましくは1〜10重量部程度である。

加硫方法としては、ゴム組成物を成形後または成形と同時に加熱する方法が挙げられる。

加硫温度は、ゴム組成物の種類に応じて異なるものではあるが、好ましくは100～200℃、より好ましくは130～195℃、さらに好ましくは140～190℃である。加硫温度が低すぎると加硫時間が長時間必要となったり、加硫密度が低くなったりする場合がある。逆に高すぎると、成形不良になる場合がある。

[0072] 加硫時間は、加硫方法、加硫温度または形状等により大きく異なるものではあるが、適度な加硫密度と生産効率を得る観点から、通常は1分間～12時間であることが好ましい。

加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの加硫方法として通常用いられる公知の方法を挙げることができる。加硫物の形状、大きさなどによっては、表面は加硫していても、内部が加硫しないことがある。そのような場合、上記のように加硫した後、高温状態に維持する二次加硫を行なってもよい。

[0073] 本発明の加硫物の用途は特に限定されず、例えば、シール、ゴムベルト、ゴムロール、ゴムホース、タイヤ、パッキン、ブーツ、ブレーキパッド、クラッチ板などの工業用製品またはその部品をはじめ、油井、ガス井などで用いられるパッカー、アウトプリベンダー、パイププロテクターなどにも用いることができる。シールとしては、回転用、揺動用、往復動用などの運動用シールと固定用シールが挙げられる。運動用シールとしては、オイルシール、ピストンシール、メカニカルシールなどが挙げられ、固定用シールとしては、Oリング、メンタルレジエントシール、各種ガスケットなどが挙げられる。ゴムベルトとしては、平ベルト、Vベルト、Vリブドベルト、丸ベルト、角ベルト、歯付ベルトなどが挙げられる。ゴムロールとしては、印刷機器、コピー機器などのOA機器の部品であるロール、紡糸用延伸ロール、紡績用ドラフトロールなど繊維加工用ロール、ブライドルロール、スナバロール、ステアリングロールなど製鉄用ロールなどが挙げられる。ゴムホースは、単管ゴムホース、多層ゴムホース、編上式補強ホース、布巻式補強ホースなどが挙げられる。本発明の加硫物は、引張強さや引張応力等の機械的特性に優れていることから、各種タイヤ、ベルト、ホース、パッキン、シール、ブーツ、自動車のエンジンルーム等に好適に用いることができる。特に、自動車のエンジンル

ーム等の過酷な条件下で用いられるゴム成形品として有用である。

[0074] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0075] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、部または配合に関わる％は、特に記載しない限り、重量基準である。また、各特性評価試験は、下記の方法で行った。

(1) 短繊維の塊の数(個)

後述するマスターバッチ組成物のシート状物及びゴム組成物の加硫シート状物の表面をそれぞれ目視観察し、シート状物については1mm以上、加硫シート状物については0.5mm以上の、短繊維の塊の数を数えた。

(2) 引張試験

加硫シート状物を3号形ダンベルを用いてゴムの列理方向(ロール押出方向)と平行に打ち抜いて試験片を作製し、この試験片を用いて、JIS K6251に従い、引張強さ(MPa)、伸び(%)および25%引張応力(MPa)を測定した。

[0076] (3) 硬さ試験(Duro A)

JIS K6253に従い、デュロメータ硬さ試験機タイプA型を用いて加硫シート状物の硬さを測定した。

(4) 圧縮永久ひずみ試験

内径29mm、厚さ12.5mmの金型を用いて、加硫性ゴム組成物を170℃で25分間、プレス圧10MPaで加硫し、試験片を得た。この試験片を用いて、JIS K6262に従い、25%圧縮状態で150℃にて168時間保持した後、圧縮永久ひずみ(%)を測定した。

[0077] (5) 空気加熱老化試験

前記引張試験用に使用したものと同一3号形ダンベル試験片を用いて、JIS K6257に規定する空気加熱老化試験(ノーマルオープン法)に従い、150℃にて504時

間老化させた。この老化後の試験片を用いて、JIS K6253に従い、デュロメータ硬さ試験機タイプA型を用いて加硫物の硬さを測定し、老化前後の硬さの変化(ポイント)を算出した。

(6) 粘度(パスカル秒)

ブルックフィールド型粘度計(ブルックフィールド[BROOKFIELD]社製、商品名:MODEL DV-1+)を用い、ゴム成分と液状ゴム組成物(X)の70℃における粘度を測定した。

[0078] (実施例1)

表1に記載の配合で、各成分を密閉式混練機(ブラベンダー社製、商品名:ラボステーション、W50型ミキサー、カム型ローター、70cc)を用い、50℃、50rpm、10分間、充填率70%の条件下で混練し、マスターバッチ組成物を調製した。

[0079] 得られたマスターバッチ組成物を、15cm×8cm×0.2cmの金型に入れ、加圧しながら、100℃で5分間保持した後、40℃で10時間プレス成形し、シート状物を得た。得られたシート状物中に含まれる1mm以上の短繊維の塊の数を測定した。また、ブリードの有無を確認した。

[0080] 続いて、密閉式混練機(ブラベンダー社製、商品名:ラボステーション、W50型ミキサー、カム型ローター、70cc)に、あらかじめ調製しておいた下記配合のゴム組成物Iを投入し1分間混練した後、上記マスターバッチ組成物を投入し、3分間混練し、ゴム組成物IIを調製した。混練は、50℃、30rpmの条件下で行った。充填率は70%であった。なお、マスターバッチ組成物の配合量は、短繊維量が、上記ゴム組成物I中のゴム成分100部に対し、4部となるように調製した。

[0081] <ゴム組成物I中の成分>

・固形ゴム:100部

(アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム水素添加物、ヨウ素価11、アクリロニトリル単位含有量36%、日本ゼオン(株)製、Zetpol2010L)

・ジメタクリル酸亜鉛:15部

・充填剤:25部

(カーボンブラック、東海カーボン(株)製、シーストS N-770)

・可塑剤:10部

(トリ-(2-エチルヘキシル)トリメリテート)

・加硫剤:10部

(1, 3-ビス(第三ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、日本油脂(株)製、ペロキシモンF-40)

・加硫促進剤:10部

(酸化亜鉛、亜鉛華1号)

・老化防止剤1:1.5部

(4, 4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、大内新興化学工業(株)製、ノクラックCD)

・老化防止剤2:1.5部

(2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、大内新興化学工業(株)製、ノクラックMBZ)

[0082] こうして得られたゴム組成物IIを厚さ0.23cmになるように50°Cのロールでシート出した後に15cm×8cm×0.2cmの金型に入れ、加圧しながら、170°Cで20分間プレス成形し、加硫シート状物を得た。この加硫シート状物を用いて、引張試験、硬さ試験および空気加熱老化試験に供した。さらに、この加硫シート状物をグラインダーを用いて表面を研磨した後、加硫シート状物中に含まれる0.5mm以上の短繊維の塊の数を測定した。結果を表1に示す(以降、実施例2、3、比較例1〜6において同じ)。

[0083] (実施例2)

ニトリル基含有共重合ゴムの種類を変えたことを除いては、実施例1と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0084] (実施例3)

可塑剤の種類を変えたことを除いては、実施例1と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0085] (比較例1および2)

可塑剤の種類を分子量が400以下のものに変えたことを除いては、実施例1と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0086] (比較例3)

ニトリル基含有共重合ゴム30部を70部に変え、可塑剤を用いなかったことを除いては、実施例1と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0087] (比較例4)

ニトリル基含有共重合ゴム30部を3部に変え、可塑剤40部を77部に変え、さらに短繊維30部を20部に変えたことを除いては、実施例1と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0088] (比較例5)

短繊維を配合しないことを除いては、実施例1と同様にして加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0089] (比較例6)

マスターバッチ組成物に代えて短繊維を配合したことを除いては、実施例1と同様にして加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0090] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
<マスターバッチ組成物>									
ニトリル基含有共重合ゴム1(部)	30	—	30	30	30	70	3	—	—
ニトリル基含有共重合ゴム2(部)	—	30	—	—	—	—	—	—	—
可塑剤1(部)	40	40	—	—	—	—	77	—	—
可塑剤2(部)	—	—	40	—	—	—	—	—	—
可塑剤3(部)	—	—	—	40	—	—	—	—	—
可塑剤4(部)	—	—	—	—	40	—	—	—	—
短繊維(部)	30	30	30	30	30	30	20	—	—
合計(部)	100	100	100	100	100	100	100	—	—
(特性評価)									
1mm以上の短繊維の塊の数(個)	26	22	25	28	23	420	16	—	—
ブリードの有無	少し有	無し	少し有	少し有	少し有	無し	多量	—	—
<ゴム組成物II>									
ゴム組成物I(部)	173	173	173	173	173	173	173	173	173
マスターバッチ組成物(短繊維含む)(部)	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	13.33	20	—	—
短繊維(部)	—	—	—	—	—	—	—	—	4
(特性評価)									
0.5mm以上の短繊維の塊の数(個)	9	7	7	10	9	113	3	0	260
引張試験									
引張強さ(MPa)	19.2	19.4	19.1	18.8	17.9	15.8	16.4	26.9	14.8
伸び(%)	360	350	350	340	330	150	250	470	70
引張応力(MPa)	12.2	12.3	11.9	11.2	11.1	12.9	9.4	1.2	13.2
硬さ試験(Duro A)	76	75	75	75	75	76	70	68	76
硬さ									
空気加熱老化試験									
硬さ変化(ポイント)	+7	+7	+8	+11	+11	+8	+14	+9	+8

[0091] <表中の成分>

・ニトリル基含有共重合ゴム1

(アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム水素添加物、ヨウ素価28、アクリロニトリル単位含有量36%、100℃におけるムーニー粘度ML₍₁₊₄₎ 78、日本ゼオン社製、ゼッ

トポール2020)

・ニトリル基含有共重合ゴム2

(アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム水素添加物、ヨウ素価27、アクリロニトリル単位含有量19%、100°Cにおけるムーニー粘度 $ML_{(1+4)}$ 70、日本ゼオン社製、ゼットポール4320)

[0092] ・可塑剤1

(トリ-(2-エチルヘキシル)トリメテート、分子量547、旭電化工業株式会社製、アデカサイザーC-8)

・可塑剤2

(アジピン酸ジエステル系化合物、分子量434、旭電化工業株式会社製、アデカサイザーRS107)

[0093] ・可塑剤3

(ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、分子量391、花王株式会社製、ビニサイザー80)

・可塑剤4

(ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、分子量371、株式会社ジェイ・プラス製、D OA)

・短繊維

(パラアラミドパルプ、長さ1.0-1.8mm、Teijin Twaron bv社製、トワロン1091)

[0094] 表1より以下のことが明らかである。すなわち、分子量が400未満である可塑剤を用いた場合には、耐熱老化性が劣ることがわかった(比較例1および2)。また、可塑剤を用いなかった場合には、短繊維の分散性が極めて低く、引張強さや伸び等の加硫シート状物の機械的特性が得られなかった(比較例3)。逆に、ニトリル基含有共重合ゴムの量が少なすぎる場合にはブリードが生じてしまい、加硫シート状物の機械的特性も低かった(比較例4)。一方、マスターバッチ組成物を用いずに短繊維を添加した場合には、短繊維の分散性が極めて悪く、加硫シート状物の機械的特性も得られなかった(比較例6)。

[0095] これに対し、アクリロニトリル単位含有量40重量%以下のニトリル基含有共重合ゴムを用い、分子量が400以上である可塑剤を、特定の割合で配合した場合には、マスターバッチ組成物中にも加硫シート状物中にも短繊維が良好に分散し、短繊維を配合しない場合(比較例5)と比較して、高い機械的特性を示した。また、耐熱老化性にも優れていることがわかった(実施例1〜3)。

[0096] (実施例4)

表2に記載の配合で、実施例1と同様にして、マスターバッチ組成物を調製し、実施例1と同様にして、シート状物を得た。得られたシート状物中に含まれる1mm以上の短繊維の塊の数を測定した。

[0097] 続いて、実施例1に記載のゴム組成物Iを用い、実施例1と同様にしてゴム組成物IIIを得た。

こうして得られたゴム組成物IIIを用い、実施例1と同様にして、加硫シート状物を得た。この加硫シート状物を用いて、前記方法により引張試験、硬さ試験、圧縮永久ひずみ試験および空気加熱老化試験を行った。さらに、この加硫シート状物をグラインダーにより表面研磨した後、加硫シート状物中に含まれる0.5mm以上の短繊維の塊の数を測定した。結果を表2に示す(以降、実施例5〜8、比較例7〜12において同じ)。

[0098] (実施例5)

多官能性化合物40部を50部に変え、短繊維30部を20部に変えたことを除いては、実施例4と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0099] (実施例6)

ニトリル基含有共重合ゴム30部を50部に変え、多官能性化合物40部を30部に変え、短繊維30部を20部に変えたことを除いては、実施例4と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0100] (実施例7)

ニトリル基含有共重合ゴム30部を15部に変え、多官能性化合物40部を65部に変

え、短繊維30部を20部に変えたことを除いては、実施例4と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0101] (実施例8)

多官能性化合物40部を20部に変え、さらに可塑剤20部を用いたことを除いては、実施例4と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0102] (比較例7)

多官能性化合物に代えて可塑剤40部を用いたことを除いては、実施例4と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。なお、本比較例においてはブリードが観察された。

[0103] (比較例8)

ニトリル基含有共重合ゴム30部を67部に変え、多官能性化合物40部を3部に変えたことを除いては、実施例4と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0104] (比較例9)

ニトリル基含有共重合ゴム30部を70部に変え、多官能性化合物を用いなかったことを除いては、実施例4と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0105] (比較例10)

ニトリル基含有共重合ゴム30部を3部に変え、多官能性化合物40部を77部に変え、短繊維30部を20部に変えたことを除いては、実施例4と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。なお、本比較例においてはブリードが観察された。

[0106] (比較例11)

短繊維を配合しないことを除いては、実施例4と同様にして加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0107] (比較例12)

マスターバッチ組成物に代えて短繊維を配合したことを除いては、実施例4と同様にして加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0108] [表2]

表2

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	
<マスターバッチ組成物> ニトリル基含有共重合ゴム(部) 多官能性化合物(部) 可塑剤(部) 短繊維(部) 合計(部)	30 40 — 30 100	30 50 — 20 100	15 65 — 20 100	30 20 20 30 100	30 — 40 30 100	67 3 — 30 100	70 — — 30 100	3 77 — 20 100	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —
(特性評価) 1mm以上の短繊維の塊の数(個)	26	18	17	16	25	28	310	420	14	—	—	
<ゴム組成物Ⅲ> ゴム組成物Ⅰ(部) マスターバッチ組成物(短繊維含む)(部) 短繊維(部)	173 13.33 —	173 20 —	173 20 —	173 13.33 —	173 13.33 —	173 13.33 —	173 13.33 —	173 13.33 —	173 20 —	173 — —	173 — —	173 — 4
(特性評価) 0.5mm以上の短繊維の塊の数(個) 引張試験 引張強さ(MPa) 伸び(%) 引張応力(MPa) 硬さ試験(Duro A) 硬さ 圧縮永久ひずみ試験 圧縮永久ひずみ(%) 空気加熱老化試験 硬さ変化(ポイント)	8 19.6 350 12.6 77 55 +7	4 18.2 270 11.5 75 57 +8	3 19.2 310 12.7 77 52 +6	2 17.6 260 11.1 74 58 +8	6 19.8 370 12.1 76 60 +8	10 18.8 340 11.2 75 68 +11	93 16.3 160 12.7 77 67 +7	113 15.8 150 12.9 76 67 +8	3 16.4 240 10.9 74 60 +12	0 26.9 470 1.2 68 55 +9	260 14.8 70 13.2 76 67 +8	

[0109] <表中の成分>

- ・ニトリル基含有共重合ゴム

(アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム水素添加物、ヨウ素価28、アクリロニトリル単位含有量36%、100°Cにおけるムーニー粘度 $ML_{(1+4)}$ 78、日本ゼオン社製、ゼットポール2020)

- ・多官能性化合物

(トリアリルイソシアヌレート、日本化成株式会社製、TAIC)

- ・可塑剤

(ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、分子量391、花王株式会社製、ビニサイザー80)

- ・短繊維

(パラアラミドパルプ、長さ 1.0~1.8mm、Teijin Twaron bv社製、トワロン1091)

[0110] 表2より以下のことが明らかである。すなわち、多官能性化合物に代えて分子量400未満の可塑剤を用いた場合には、ブリードが生じてしまい、また、圧縮永久ひずみや耐熱老化性が劣ることがわかった(比較例7)。また、多官能性化合物を用いた場合でも、その配合量が少なすぎると短繊維の分散性が悪くなった(比較例8)。多官能性化合物および可塑剤のいずれも用いなかった場合には、短繊維の分散性がさらに低下した(比較例9)。このように短繊維の分散性が低くなると、引張強さや伸び等の加硫シート状物の機械的特性が得られなかった。逆に、多官能性化合物の配合量が多すぎる場合には、ブリードが生じてしまい、加硫シート状物の機械的特性も悪かった(比較例10)。一方、マスターバッチ組成物を用いずに短繊維を添加した場合には、短繊維の分散性が極めて悪く、加硫シート状物の機械的特性も得られなかった(比較例12)。

これに対し、多官能性化合物を所定の範囲内で用いた場合には、マスターバッチ組成物中にも加硫シート状物中にも短繊維が良好に分散し、短繊維を配合しない場合(比較例11)と比較して、高い機械的特性を示すことがわかった。また、圧縮永久ひずみも小さく、耐熱老化性にも優れていることがわかった(実施例4~8)。

[0111] (実施例9)

表3に記載の配合で、実施例1と同様にして、マスターバッチ組成物を調製し、実施例1と同様にして、シート状物を得た。得られたシート状物中に含まれる1mm以上の短繊維の塊の数を測定した。

[0112] 続いて、実施例1に記載のゴム組成物Iを用い、実施例1と同様にしてゴム組成物IVを得た。

こうして得られたゴム組成物IVを用い、実施例1と同様にして、加硫シート状物を得た。

この加硫シート状物を用いて、前記方法により引張強さ、伸び、引張応力および硬さを測定した。さらにこの加硫シート状物をグラインダーにより表面研磨した後、加硫シート状物中に含まれる0.5mm以上の短繊維の塊の数を測定した。結果を表3に示す(以降、実施例10～15、比較例13～16において同じ)。

[0113] (実施例10および11)

液状ゴム1の配合量を60部から30部に変え、多官能性化合物30部または可塑剤30部を用いたことを除いては、実施例9と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0114] (実施例12および13)

充填剤を配合し、この充填剤の配合量と液状ゴム1の配合量を合計で60部としたことを除いては、実施例9と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0115] (実施例14)

液状ゴム1の配合量を60部から20部に変え、短繊維40部を80部に変えたことを除いては、実施例9と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0116] (実施例15)

下記液状ゴム2を10部用い、多官能性化合物50部を用いたことを除いては、実施例9と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0117] (比較例13)

液状ゴム1の配合量を60部から50部に変え、充填剤10部を配合したことを除いては、実施例9と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0118] (比較例14)

液状ゴム1に代えて液状ゴム2を用いたことを除いては、実施例9と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0119] (比較例15)

液状ゴム1に代えて固形ゴムを用いたことを除いては、実施例9と同様にしてマスターバッチ組成物を調製し、これを用いて加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0120] (比較例16)

マスターバッチ組成物に代えて短繊維を配合したことを除いては、実施例9と同様にして加硫シート状物を作製し、各特性評価試験に供した。

[0121] [表3]

表3

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
<マスターバッチ組成物>											
液状ゴム1 (部)	60	30	30	53	57	20	—	50	—	—	—
液状ゴム2 (部)	—	—	—	—	—	—	10	—	60	—	—
固形ゴム (部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—
多官能性化合物 (部)	—	30	—	—	—	—	50	—	—	—	—
可塑剤 (部)	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
短繊維 (部)	40	40	40	40	40	80	40	40	40	40	—
充填剤 (部)	—	—	—	7	3	—	—	10	—	—	—
合計 (部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(粘度)											
ゴム成分 (バスカル秒)	10	10	10	10	10	10	600	10	600	測定不能	—
液状ゴム組成物 (バスカル秒)	10	4.7	4	10	10	10	100	10	600	測定不能	—
(特性評価)											
1mm以上の短繊維の塊の数 (個)	2	2	3	15	7	32	12	50	70	460	—
<ゴム組成物IV>											
ゴム組成物 I (部)	173	173	173	173	173	173	173	173	173	173	173
マスターバッチ組成物 (短繊維含む) (部)	10	10	10	10	10	5	10	10	10	10	—
短繊維 (部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4
(特性評価)											
0.5mm以上の短繊維の塊の数 (個)	0	2	3	11	6	20	8	42	40	130	260
引張強さ (MPa)	20.1	19.2	19.4	19.2	20.2	18.8	19.5	17.8	17.5	15.2	14.8
伸び (%)	380	340	370	320	360	310	300	260	240	130	70
引張応力 (MPa)	12.3	12.5	11.2	12.2	12.4	12.4	13.2	12.6	12.4	12.9	13.2
硬さ (Duro A)	75	77	74	76	75	75	78	76	76	76	76

[0122] <表中の成分>

・液状ゴム1

(アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム水素添加物、ヨウ素価30、アクリロニトリル単位含有量36%、ブルックフィールド型粘度計による70°Cの粘度、10パスカル秒)

・液状ゴム2

(アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル単位含有量36%、ブルックフィールド型粘度計による70°Cの粘度、600パスカル秒)

・固形ゴム

(アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム水素添加物、ヨウ素価28、アクリロニトリル単位含有量36%、日本ゼオン社製、ゼットポール2020、JIS K6300に準じて測定した100°Cのムーニー粘度78)

[0123] ・短繊維

(パラアラミドパルプ、長さ 1.0-1.8mm、Teijin Twaron bv社製、トワロン1091)

・多官能性化合物

(トリメタアリルイソシアヌレート、日本化成株式会社製、TAIC)

・可塑剤

(トリ-(2-エチルヘキシル)トリメテート、分子量547、旭電化工業株式会社製、アデカサイザーC-8)

・充填剤

(カーボンブラック、東海カーボン(株)製、シーストSO N-550)

[0124] 表3より以下のことが明らかである。すなわち、充填剤を10%含有してなるマスターバッチ組成物を用いた場合には、マスターバッチ組成物中の短繊維の分散性が悪く、得られる加硫シート状物中にも短繊維の塊が多数見られた(比較例13)。液状ゴム組成物(X)の粘度が所定の範囲より高いものを用いた場合には、マスターバッチ組成物中および加硫シート状物中の短繊維の分散性がさらに悪化した(比較例14および15)。また、マスターバッチ組成物を用いずに短繊維を添加した場合には、短繊維が分散性が極めて低かった(比較例16)。このように短繊維の分散性が低い場合に

は、加硫シート状物の引張強さや伸びが不十分な結果となった。

これに対し、所定の範囲の粘度を有する液状ゴム組成物(X)を用い、充填剤の配合量を低減させた場合には、マスターバッチ組成物中にも加硫シート状物中にも短繊維が良好に分散し、高い引張強さと高い伸びを示した。また、引張応力と硬さも良好な範囲を示した(実施例9～15)。

請求の範囲

- [1] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有共重合ゴム(A)5-78重量部と、多官能性化合物(B)及び/又は分子量が400以上である可塑剤(B')5-78重量部と、0.1-12mmの長さの短繊維(C)17-90重量部(但し(A)と、(B)及び/又は(B')と、(C)との合計は100重量部である)とを含有してなるマスターバッチ組成物。
- [2] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有共重合ゴム(A)が、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量が40重量%以下であるニトリル基含有共重合ゴムである請求の範囲第1項記載のマスターバッチ組成物。
- [3] 請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のマスターバッチ組成物を含有してなるゴム組成物。
- [4] 請求の範囲第3項に記載のゴム組成物を加硫してなる加硫物。
- [5] ブロックフィールド型粘度計による70°Cの粘度が500パスカル秒以下である液状ゴム組成物(X)100重量部に対し、0.1-12mmの長さを有する短繊維(Y)25-550重量部を含有してなるマスターバッチ組成物であって、前記マスターバッチ組成物中の充填剤の含有量が8重量%以下であることを特徴とするマスターバッチ組成物。
- [6] 請求の範囲第5項に記載のマスターバッチ組成物を含有してなるゴム組成物。
- [7] 請求の範囲第6項に記載のゴム組成物を加硫してなる加硫物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L21/00, C08J3/22, C08K7/02		
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) Int.Cl ⁷ C08L9/00-9/10, C08L21/00-21/02, C08K3/00-13/08		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-64223 A (NOK Kabushiki Kaisha), 05 March, 2003 (05.03.03), Claims 1, 2; Par. Nos. [0015], [0025] (Family: none)	1-4
X	JP 6-207027 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 26 July, 1994 (26.07.94), Claims 1, 2; Par. No. [0016] (Family: none)	1-4
X	JP 63-137940 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 09 June, 1988 (09.06.88), Claims & EP 0272459 A2	5-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 27 May, 2005 (27.05.05)		Date of mailing of the international search report 14 June, 2005 (14.06.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005574

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-26839 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0011], [0015] (Family: none)	5-7
A	JP 2004-51796 A (Bridgestone Corp.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims; Par. No. [0005] (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005574

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matter of claims 1-4 pertains to a composition comprising a copolymer rubber having units of an unsaturated nitrile monomer and, incorporated therein, a plasticizer and short fibers.

The subject matter of claims 5-7 pertains to a composition comprising a liquid rubber composition having a given viscosity and short fibers.

The liquid rubber composition is considered to contain a rubber which is not limited to the copolymer rubber having units of an unsaturated nitrile monomer and can be any of all rubbers. There is hence no matter common between the two subject matters which is regarded as a special technical feature.
(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005574

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Consequently, no technical relationship in the meaning of Rule 13 of the Regulations under the PCT can be found between these different subject matters.

Therefore, it is considered that this international application involves the two inventions which do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L21/00, C08J3/22, C08K7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L9/00-9/10, C08L21/00-21/02, C08K3/00-13/08

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-64223 A (エヌオーケー株式会社) 2003.03.05, 請求項1, 2, 0015段落, 0025段落 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 6-207027 A (バンドー化学株式会社) 1994.07.26, 請求項1, 2, 0016段落 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 63-137940 A (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 1988.06.09, 特許請求の範囲 & EP 0272459 A2	5-7

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

27.05.2005

国際調査報告の発送日

14.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3347

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 請求の範囲の番号
X	JP 2000-26839 A (日立化成工業株式会社) 2000.01.25, 請求項1-5、0011段落、0015段落 (ファミリーなし)	5-7
A	JP 2004-51796 A (株式会社ブリヂストン) 2004.02.19, 特許請求の範囲、0005段落 (ファミリーなし)	1-7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-4に係る発明は、不飽和ニトリル単量体単位含有共重合ゴムに、可塑剤及び短繊維を配合した組成物に関するものである。

また、請求の範囲5-7に係る発明は、所定の粘度を有する液状ゴム組成物と短繊維との組成物に関するものである。

ここで、液状ゴム組成物は不飽和ニトリル単量体単位含有共重合ゴムに限られず、全てのゴムを含むと認められるから、両者の間に特別な技術的特徴と考えられる共通の事項は存在しない。よって、これらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

したがって、この国際出願は発明の単一性を満たさない上記の2つの発明を含むものと認められる。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。