

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-242525

(P2009-242525A)

(43) 公開日 平成21年10月22日(2009. 10. 22)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 21/00 (2006.01)		C O 8 L 21/00	4 J O O 2
C O 8 L 61/06 (2006.01)		C O 8 L 61/06	
C O 8 K 5/3477 (2006.01)		C O 8 K 5/3477	
B 6 O C 1/00 (2006.01)		B 6 O C 1/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2008-89646 (P2008-89646)	(71) 出願人	000002141
(22) 出願日	平成20年3月31日 (2008. 3. 31)		住友ベークライト株式会社
			東京都品川区東品川2丁目5番8号
		(72) 発明者	鎌田 徹
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
			ベークライト株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 AC001 AC011 CC032 CC092 EU186
			FD156 GN01

(54) 【発明の名称】 ゴム配合用樹脂組成物及びゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 ゴム、特に非極性のゴムに対して相溶性が向上するフェノール樹脂組成物を提供し、該組成物により、補強効果が向上した電気・電子部品等の精密成形用途やタイヤ等に用いることのできるゴム組成物を提供する。

【解決手段】 エーテル化フェノール樹脂を含有することを特徴とするゴム配合用樹脂組成物であって、前記エーテル化フェノール樹脂は、フェノール性水酸基の水素がアルキル基、フェニル基、及びノ又はアリル基で置換されたエーテル化フェノール樹脂であることが好ましく、水酸基のエーテル化率は20～80%であることが好ましい。前記ゴム配合用樹脂組成物は、さらに硬化促進剤として、ヘキサメチレンテトラミン又はヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂を含むことが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

エーテル化フェノール樹脂を含有することを特徴とするゴム配合用樹脂組成物。

【請求項 2】

前記エーテル化フェノール樹脂は、フェノール性水酸基の水素がアルキル基、フェニル基、及び/又はアリル基で置換されたエーテル化フェノール樹脂である請求項 1 記載のゴム配合用樹脂組成物。

【請求項 3】

水酸基のエーテル化率が 20 ~ 80 % である請求項 2 に記載のゴム配合用樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ゴム配合用樹脂組成物が、さらに硬化促進剤を含むものである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のゴム配合用樹脂組成物。

【請求項 5】

前記硬化促進剤が、ヘキサメチレンテトラミン又はヘキサメトキシメチルメラミン樹脂である請求項 4 に記載のゴム配合用樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のゴム配合用樹脂組成物を配合してなるゴム組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はゴム配合用樹脂組成物及びゴム組成物に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来から、天然ゴム及び合成ゴムの硬度及びモジュラスなどの補強性を向上させるために、硫黄、加硫促進剤、カーボンブラック等の配合剤を多量に配合する方法などがあるが、これに加えて熱硬化性樹脂、なかでもフェノール系樹脂を併用することが実施されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

フェノール樹脂は水酸基を多く含有した樹脂であるため、天然ゴムや SBR（スチレンブタジエンゴム）、BR（ブタジエンゴム）などのいわゆる非極性ゴムに対しては相溶性が悪く、よって補強効果が十分に得られない傾向があった。

【0004】

【特許文献 1】 特開平 01 - 149847 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消して、ゴム、特に非極性のゴムに対して相溶性が向上するフェノール樹脂組成物を提供し、該組成物により、補強効果が向上した電気・電子部品等の精密成形用途やタイヤ等に用いることのできるゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

このような目的は、下記の本発明（1）～（6）により達成される。

（1） エーテル化フェノール樹脂を含有することを特徴とするゴム配合用樹脂組成物。

（2） 前記エーテル化フェノール樹脂は、フェノール性水酸基の水素がアルキル基、フェニル基、及び/又はアリル基で置換されたエーテル化フェノール樹脂である前記（1）記載のゴム配合用樹脂組成物。

（3） 水酸基のエーテル化率が 20 ~ 80 % である前記（2）に記載のゴム配合用樹脂組成物。

（4） 前記ゴム配合用樹脂組成物が、さらに硬化促進剤を含むものである前記（1）～

10

20

30

40

50

(3)のいずれか1項に記載のゴム配合用樹脂組成物。

(5) 前記硬化促進剤が、ヘキサメチレンテトラミン又はヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂である前記(4)に記載のゴム配合用樹脂組成物。

(6) 前記(1)～(5)のいずれか1項に記載のゴム配合用樹脂組成物を配合してなるゴム組成物。

【発明の効果】

【0007】

本発明のゴム配合用樹脂組成物を用いることにより、ゴム、特に非極性のゴムに対して相溶性が向上し、従って良好なゴム物性としての補強効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明のゴム配合用樹脂組成物は、エーテル化フェノール樹脂、すなわち、フェノール樹脂の水酸基部位をエーテル化した樹脂を含有することの特徴とするものである。

【0009】

本発明に用いるフェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂など特に限定されるものではなく、未変性フェノール樹脂の他、フェノール以外の各種フェノール類、例えばクレゾール、アルキルフェノール、レゾルシン等で変性したもの、あるいはカシューオイル、トルオイル、アマニ油、各種動植物油、不飽和脂肪酸、ロジン、アルキルベンゼン樹脂、アニリン、メラミン、ゴム等で変性したもの、あるいはこれらのうち2種以上を使って変性したフェノール樹脂などが含まれる。

【0010】

フェノール樹脂の水酸基は極性が強く、従ってゴム、特に天然ゴムやスチレン-ブタジエンゴムのような比較的非極性の性質を有するゴムとの相溶性は悪い為、溶融ブレンド時などは上手く海島構造を形成しにくくなり、結果としてフェノール樹脂による補強効果が十分に発揮されない。

一方、水酸基をエーテル化した樹脂を用いることによりフェノール樹脂の極性は低下し、ゴムとの相溶性が向上すると考えられる。従ってゴム中のフェノール樹脂の分散性も高まる為、補強効果は高くなり、モジュラス、硬度などの特性が向上されるものと考えられる。

【0011】

本樹脂の水酸基をエーテル化する手法は種々存在し限定されるものではないが、例えばフェニルメチルエーテルを強酸存在下、ホルムアルデヒドと反応させることにより、一般のフェノール樹脂の水酸基が100%エーテル化した樹脂を得ることが出来る。またエーテル化度をコントロールする手法として、所定量のフェノールモノマーとエーテルを酸触媒存在下で反応させることによりエーテル化度をコントロールする、または100%エーテル化した樹脂と通常のノボラック樹脂を混合して使用することでコントロールすることが可能である。

またエーテル化した官能基は種々用いることが可能であり、メチル基などのアルキル基、アリル基、フェニル基など種々の官能基を用いることが可能である。

【0012】

ノボラック型フェノール樹脂の水酸基に対してエーテル化した割合は特に規定されないが、通常全水酸基量の20～80%の範囲であり、特に30～70%の範囲がより好ましい。

ここで前記下限値未満であると、その効果は十分ではなく、前記上限値を越えるとフェノール樹脂の硬化が十分に進まないため、成形も困難になり、補強効果として十分な特性は得られない。

【0013】

エーテル化したフェノール樹脂を十分に硬化するために、硬化促進剤を使用することが好ましい。硬化促進剤としては、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂、第3級アミン、イミダゾール類、有機ホスフィン化合物などが使用される。硬

10

20

30

40

50

化促進剤のゴムへの配合方法は、あらかじめフェノール樹脂と熔融混練しておく方法や、硫黄などの加硫剤と同時に配合する方法などがあげられるが、特に限定するものではない。

【0014】

本発明のゴム配合用樹脂組成物を得る方法は、例えば、エーテル化したフェノール樹脂をその他樹脂とを以下の各方法によって併用しても問題ない。

併用する方法としては、混練機やロール等で均一混合する熔融混合方法や、粉碎混合などの乾式混合方法、または予備混合など行わず、ゴム混練時に両者を配合、混練する方法等があるが、特に限定されるものではない。

本発明のゴム配合用樹脂組成物をゴムに配合してゴム組成物を得る方法は、例えば、各種ゴム、カーボンブラックおよび樹脂等を、バンパリーミキサー等であらかじめ150 前後で混練しておき、引き続いて100 前後で硫黄、硬化促進剤を加える混練する方法、あるいは上記の配合物をロール等により100 前後で混練する方法などあるが、特に限定されるものでない。

【実施例】

【0015】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。しかし、本発明は実施例に限定されるものではない。また本文中に記載されている「部」及び「%」はすべて「重量部」及び「重量%」を示す。

用いた樹脂を以下に記載する。

ノボラック型フェノール樹脂：住友ベークライト(株)製 PR - 50731

エーテル化フェノール樹脂：デュレズコーポレーション(株)製 Durez 75108

【0016】

実施例 1

ノボラック型フェノール樹脂 40 部と、エーテル化フェノール樹脂 60 部を混合粉碎し、本発明の粉末状ゴム配合用樹脂組成物 A を得た。

【0017】

実施例 2

ノボラック型フェノール樹脂 60 部と、エーテル化フェノール樹脂 40 部を混合粉碎し、本発明の粉末状ゴム配合用樹脂組成物 B を得た。

【0018】

実施例 3

ノボラック型フェノール樹脂 80 部と、エーテル化フェノール樹脂 40 部を混合粉碎し、本発明の粉末状ゴム配合用樹脂組成物 C を得た。

【0019】

比較例 1

ノボラック型フェノール樹脂 PR - 50731 を単独で用いた。

【0020】

以上の実施例および比較例について、配合を表 1 の上欄に示す。

【0021】

10

20

30

40

【表 1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
配合比	ノボラック型フェノール樹脂		40	60	80	100
	エーテル化フェノール樹脂		60	40	20	0
加硫ゴム特性	硬度(ショアA)	(-)	88	89	90	85
	25%引張モジュラス	(kg/cm ²)	18	22	17	15
	弾性率	(60°C: × 10 ⁷ Pa)	298	324	276	258

10

【0022】

< ゴム配合テスト >

表 2 に示す配合組成（重量部）を 100 の加熱ロールにより混練した各種ゴム組成物を油圧プレスにて 180 で 5 分間加硫して、厚さ 2 mm の加硫ゴムシートを作製した。このゴムシートを用いて、JIS K 6301 に準拠して硬度（ショア A）および 25 % 引張りモジュラスを、JIS K 6394 に準拠して弾性率を測定した。なお、硬度は東洋精機社製デュロメーターにて測定した。引張りモジュラスは島津製作所製オートグラフを用い、引張り速度 50 mm / 分で測定した。弾性率の測定はセイコーインスツルメント製 DMS 6100 を用い、測定条件は引張りモード、60 、周波数 10 Hz で行った。

20

これらの結果を表 1 の下欄に示す。

【0023】

【表 2】

配合材料	重量部
天然ゴム	100
樹脂組成物(実施例、比較例で得られた物)	10
硬化剤(ヘキサメチルシメチル化メラミン樹脂)	5
カーボンブラック	60
亜鉛華	5
ステアリン酸	2
N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェニミド	1.5

30

【0024】

表 1 から明らかなように、エーテル化した樹脂を用いた場合、通常用いられるフェノール樹脂を用いた場合の比較例 1 と比較して、高温域でのモジュラス、硬度が向上することが確認された。

40

【産業上の利用可能性】

【0025】

本発明のゴム配合用樹脂組成物は、水酸基をエーテル化したフェノール樹脂を含有することを特徴とするものであり、ゴム、特に非極性のゴムに対して相溶性が向上するため補強効果は向上する。従って、本発明により自動車などに用いる電気・電子部品等の精密成形用途やタイヤ等の用途において、より高機能化を顕現することが出来る。