(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3580049号
(P3580049)
(45)発行日　平成16年10月20日(2004.10.20)　(24)登録日　平成16年7月30日(2004.7.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 21/00	C08L 21/00
//(C08L 21/00	C08L 21/00
C08L 47:00)	C08L 47:00

請求項の数 1　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平8-266938
(22)出願日　平成8年10月8日(1996.10.8)
(65)公開番号　特開平10-110065
(43)公開日　平成10年4月28日(1998.4.28)
審査請求日　平成14年6月5日(2002.6.5)

(73)特許権者　000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
(72)発明者　岡本　尚美
千葉県市原市五井南海岸８番の１　宇部興産株式会社千葉石油化学工場内
(72)発明者　圧田　恒志
千葉県市原市五井南海岸８番の１　宇部興産株式会社千葉石油化学工場内

審査官　森川　聡

(56)参考文献　特開平０１－２４９８４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 7/00- 21/00

(54)【発明の名称】ゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
液状ゴム１００重量部に対して、１４０～１７０℃の融点を有するシンジオタクチック１，２－ポリブタジエン樹脂が１～５０重量量部からなることを特徴とするゴム組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明は、液状ゴムをシンジオタクチック１，２－ポリブタジエン樹脂で強化したゴム組成物に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
液状ゴムは、室温で流動性を有することから加工工程の機械化、自動化、連続化などが容易であり省力化が図れると言われている。また、適当な化学処理により硬化したものは、通常の加硫ゴムと同様の物理特性を有するため、カーボンブラックなどの無機フィラーによる補強が一般に行われている。
【０００３】
特開昭５４－７０３４７号公報には、ポリブタジエン系液状ゴムに導電性フィラーを配合することにより導電性の安定した硬化物が得られると記載され、特公平１－３７４０７号公報には、特定の平均分子量と特定の粒子径のカーボンブラックとを、液状ジエン系重合体に配合して耐屈曲性、耐カット性に優れた弾性硬化物が得られことが記載されている

。
【０００４】
しかしながら、無機フィラーは液状ゴムと比較して比重がかなり高いためゴム中への分散が難しく、一度分散されてもすぐに分離が起るという問題があった。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
この発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、加工工程で混合物が分離を起こさず、カーボンブラックと同等以上の補強性を有し、低比重のゴム組成物を提供することを目的とする。
【０００６】
【課題を解決のための手段】
【０００７】
【問題点を解決するための手段】
この発明によれば、液状ゴム１００重量部に対して、１４０～１７０℃の融点を有するシンジオタクチック１，２－ポリブタジエン樹脂が１～５０重量量部からなることを特徴とするゴム組成物が提供される。
【０００８】
【発明の実施の形態】
この発明の構成成分について具体的に説明する。
この発明の液状ゴムとは室温で流動性を有し、適当な化学処理によって硬化すると三次元網目構造を形成して、通常の加硫ゴムと同様の物性を示す重合体である。例えば分子末端に水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基などの架橋を形成しうる官能基を持つ平均分子量５００～８，０００のポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、スチレン－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、ブタジエン－イソプレン共重合体、エチレン－プロピレン－ブタジエン共重合体のような、テレキーリック液状ゴムや液状ウレタン、液状チオコール、熱分解ゴムなどがある。
【０００９】
硬化剤としては、有機イソシアネート化合物が好ましく例えばトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、液状変性ジフェニルメタンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネートなどが挙げられる。
また、通常加熱下において必要に応じて触媒を添加することにより行われる。この場合に用いられる触媒としては、ジ－ｎ－ブチル錫ジラウレート、トリエチレンジアミン、ジエチレンジアミン、ナフテン酸金属塩、オクチル酸金属塩などかある。
【００１０】
１，２－ポリブタジエン樹脂としてはシンジオタクチック１，２－ポリブタジエン（以下、ＳＰＢＤ）樹脂であり、その融点が１４０～１７０℃のものである。融点が１４０℃未満のＳＰＢＤは、結晶化度が低いので十分な補強性を発現できず耐熱性も悪くなるので好ましくない。融点が１４０℃以上のＳＰＢＤ樹脂を単独で用いても、互いに融点の異なるＳＰＢＤを組み合わせて用いてもよい。
【００１１】
ゴム組成物に於いては、ＳＰＢＤ樹脂の割合が１重量部未満ではその補強性が十分でなくその効果が認められなかった。一方ＳＰＢＤ樹脂の割合が５０重量部を越える場合には、破壊強度が低下するので好ましくない。
【００１２】
この発明のＳＰＢＤの製造方法としては、例えば特公昭５３－３９９１７号公報、特公昭５４－５４３６号公報、特公昭５６－１８００５号公報等に記載された方法を用いることができる。但し、この発明に用い得るＳＰＢＤの製造方法はこれらの方法に限定されるものではない。
【００１３】
この発明のゴム組成物は、ゴムや樹脂で通常用いられる配合剤、例えば他のポリマー、カ

ーボンブラック、老化防止剤、架橋剤等を適宜必要量配合することができる。

【００１４】

この発明のゴム組成物は、通常のポリウレタンの製造に常用される装置を用いて、ＳＰＢＤを融点以上で混練りするという以外、特に限定されず、撹拌機型のミキサーやロール・押出機などで混練りし、射出・カレンダー・圧縮・ブロー・発泡・トランスファー成形など任意の成形法で成形して得られる。

【００１５】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を示してこの発明を具体的に説明するが、これらによって制約されるものではない。

実施例及び比較例に於いて、ＳＰＢＤの融点、配合物の安定性、ゴム組成物の引張応力・引張強度・伸びおよび比重は以下のように測定した。

【００１６】

ＳＰＢＤの融点：（株）島津製作所製の熱流束示差走査熱量計ＤＳＣ５０を用い、昇温速度１０℃／分で３０℃から２３０℃までの範囲で昇温し、得られた吸熱ピークから融点を測定した。

配合物の混合状態：配合１日放置後に目視で均一か、分離するかを観察した。

引張応力・強度及び伸び：ＪＩＳ－Ｋ６３０１に従い、成形物の１００％引張応力、引張強度及び伸びをＪＩＳ３号ダンベルで測定した。

【００１７】

比重：東洋精機製作所製、自動比重計Ｈ－Ｄ型でゴム組成物シートの型で測定した。

【００１８】

［参考例１～３］

次に、この発明の実施例で用いたＳＰＢＤの製造方法について説明する。

空気を窒素ガスで置換した容量１．５リットルのオートクレーブに脱水ベンゼン７６０ｍｌを入れ、１，３－ブタジエン７４ｇを溶解した。これにコバルトオクトエート１ｍｍｏｌ（濃度１ｍｍｏｌ／ｍｌのベンゼン溶液を使用）を加え、１分後にトリエチルアルミニウム２ｍｍｏｌ（濃度１ｍｍｏｌ／ｍｌのベンゼン溶液を使用）を加え、撹拌し、次いで１分後に表１に示す量のアセトンを添加し、更に１分後、二硫化炭素０．６ｍｍｏｌ（濃度０．３ｍｍｏｌ／ｍｌのベンゼン溶液を使用）を添加し、１０℃で６０分間撹拌し、１，３－ブタジエンの重合を行って、ＳＰＢＤを製造した。得られたＳＰＢＤ生成液に、２，４－ジターシャルブチル－ｐ－クレゾール０．７５ｇを加えた。次いで、メタノール１０００ミリリットルにＳＰＢＤ生成液を加え、ＳＰＢＤを析出沈殿させてろ別しＳＰＢＤを更にメタノールで洗浄・ろ別した後、室温で真空乾燥した。得られたそれぞれの融点を表１に示した。

【００１９】

【表１】

参　考　例	1	2	3
アセトン添加量（ｍｍｏｌ）	１，１００	７６０	２９０
ＳＰＢＤの融点（℃）	１４０	１５０	１７０

【００２０】

［実施例１～４］
空気を窒素ガスで置換した容量１リットルのセパラブルフラスコに液状ゴム（アルコケミカル社製，Ｐｏｌｙｂｄ－４５Ｍ，両末端官能基－ＯＨ，数平均分子量３，０００～４，０００，粘度５０ポイズ／３０℃）５００ｇと表２に示した量のＳＰＢＤ（容量換算でほぼカーボンブラックと同量）と酸化防止剤としてｎ－オクタデシル－３－（４’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－第三ブチルフェニル）プロピオネートを５ｇ入れてＳＰＢＤの融点より２０℃高い温度で３０分間加熱撹拌して混合物を得た。次に温度を室温にしてトリレンジイソシアネートを３５ｇとジブチル錫ジラウレート０．５ｇを添加し１０分間加熱撹拌後、減圧で脱泡して混合物を得た。この混合物を１日放置して観察したところ分離が起らず均一であることが確認された。次にこの混合物を金型に注入し１００℃で９０分間プレス硬化後、７０℃で１２時間ポストキュアーを行い、２ｍｍシートを作成した。その引張試験の結果を表２に示した。高弾性で比重の低い組成物であることが確認された。

【００２１】
［比較例１，２］
空気を窒素ガスで置換した容量１リットルのセパラブルフラスコに液状ゴム（アルコケミカル社製，Ｐｏｌｙｂｄ－４５Ｍ，両末端官能基－ＯＨ，数平均分子量３，０００～４，０００，粘度５０ポイズ／３０℃）５００ｇと表２に示した量のカーボンブラック（三菱化学社製ＨＡＦ，粒子径３０ｍμ，ＤＢＰ吸油量１１０ｍｌ／１００ｇ）と酸化防止剤としてｎ－オクタデシル－３－（４’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ第三ブチルフェニル）プロピオネートを５ｇ入れて７０℃で３０分間加熱撹拌して混合物を得た。次にトリレンジイソシアネートを３５ｇとジブチル錫ジラウレート０．５ｇを添加し室温で１０分間撹拌後、減圧で脱泡して混合物を得た。この混合物を１日放置して観察したところ上部が透明になり分離していることが確認された。次にこの混合物をもう一度撹拌してから金型に注入し１００℃で９０分間プレス硬化後、７０℃で１２時間ポストキュアーを行い、２ｍｍシートを作成した。その引張試験の結果を表２に示した。

【００２２】
【表２】

		実施例 1	2	3	4	比較例 1	2
液状ゴム（重量部）		100	100	100	100	100	100
ＨＡＦ（重量部）						20	40
ＳＰＢＤ（重量部）							
参考例１		10	20				
参考例２				10			
参考例３					10		
配合物の混合状態		均一	均一	均一	均一	分離	分離
物性	100%弾性率（Pa）	2.2	3.1	2.3	2.5	1.2	1.8
	引張強度（Pa）	10.2	10.9	10.6	10.5	11.3	11.9
	伸び（%）	510	430	520	500	580	460
	比重	0.92	0.93	0.92	0.92	1.02	1.08

【００２３】

【発明の効果】

液状ゴムに高結晶性ＳＰＢＤ樹脂を融点以上の温度で分散させることによっても、分離が起らず安定した混合物が得られ、化学処理によりにより硬化させると補強性が向上し弾性率が改善された軽量のゴム組成物が提供される。