

(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
2022年6月23日(23.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/131149 A1

(51) 国際特許分類:
C08K 5/14 (2006.01) C08L 23/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/045460

(22) 国際出願日: 2021年12月10日(10.12.2021)

(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 2020-209887 2020年12月18日(18.12.2020) JP

(71) 出願人: 日油株式会社 (NOF CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四
丁目20番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 詫摩 佳奈子 (TAKUMA Kanako);
〒4702373 愛知県知多郡武豊町字嶋田
17番地1 日油株式会社内 Aichi (JP).
林 昌樹 (HAYASHI Masaki); 〒4702373 愛知
県知多郡武豊町字嶋田17番地1 日
油株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 細田 益稔, 外 (HOSODA Masutoshi et
al.); 〒1020093 東京都千代田区平河町2-10
-10 ハイックス平河町4階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR HOT AIR CROSS-LINKING, CROSS-LINKED RUBBER, AND PRODUCTION METHOD OF CROSS-LINKED RUBBER

(54) 発明の名称: 熱空気架橋用ゴム組成物、架橋ゴム、および架橋ゴムの製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a rubber composition for hot air cross-linking which has excellent storage stability and which can be cross-linked in the presence of air, and a cross-linked rubber which has excellent mechanical characteristics and heat resistance after cross-linking. [Solution] This rubber composition for hot air cross-linking contains: 100 parts by mass of one or more rubber components (A) selected from the group consisting of ethylene propylene rubber and ethylene propylene diene rubber; 1.0-15.0 parts by mass of an organic peroxide (B); and 0.1-9.0 parts by mass of a reducing agent (C).

(57) 要約: 【課題】貯蔵安定性に優れ、空気の存在下で架橋可能な熱空気架橋用ゴム組成物、および架橋後のゴムの機械特性と耐熱性が優れる架橋ゴムを提供する。【解決手段】熱空気架橋用ゴム組成物は、エチレン・プロピレンゴムおよびエチレン・プロピレン・ジエンゴムからなる群より選ばれた一種以上のゴム成分(A)を100質量部、有機過酸化物(B)を1.0質量部以上、15.0質量部以下、および還元剤(C)を0.1質量部以上、9.0質量部以下含有する。

WO 2022/131149 A1

明 細 書

発明の名称：

熱空気架橋用ゴム組成物、架橋ゴム、および架橋ゴムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱空気架橋用ゴム組成物、架橋ゴム、および架橋ゴムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機過酸化物は、ゴムや熱可塑性エラストマー、樹脂の架橋剤として広く利用されており、有機過酸化物による架橋は、硫黄加硫と比較して、架橋ゴムの機械的物性や耐熱性などの向上を図ることができる。これは、有機過酸化物による架橋で形成される炭素-炭素結合が、硫黄架橋により形成される炭素-硫黄結合よりも化学的に安定であるためと考えられる。

[0003] 有機過酸化物による架橋反応において、有機過酸化物の分解により生じた酸素ラジカルがゴムから水素を引き抜くことでポリマーラジカルが生成し、このポリマーラジカル同士がカップリングすることでゴムの架橋反応が進行する。

[0004] しかしながら、空気の存在下において有機過酸化物によるゴムの架橋を行った場合、空気中の酸素分子によりゴムの表面では架橋反応が阻害され、ゴム表面にべたつきが生じる。このため、有機過酸化物によるゴムの架橋は、典型的にはスチームチューブ、溶融塩浴、スチームオートクレーブ、および排気密閉金型内などで実施され、それらはすべて、架橋プロセス中に酸素分子を排出しながらゴムに熱がかけられるように設計されている。これら酸素分子の排除を伴う設備の導入および稼働には時間および高コストを要する。

[0005] 以上より、機械特性と耐熱性を有する空気の存在下での有機過酸化物による架橋が望まれており、硫黄系化合物の併用が開示されている（特許文献1、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開1998-110070公報

特許文献2：特開2018-502949公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1では、有機過酸化物に硫黄および加硫促進剤を併用することで、架橋ゴムの機械特性と表面特性が優れることが開示されている。しかし、有機過酸化物に硫黄および加硫促進剤を併用した場合、ゴム組成物の貯蔵安定性が劣り、長期保管において架橋反応が進行する。

[0008] 特許文献2では、有機過酸化物にポリ（アルキルフェノール）ポリスルフィドおよびベンゾチアジルスルフィドを併用することで、架橋ゴム表面のタック性が改善されることが開示されている。しかし、架橋ゴムの機械特性は十分ではなく、その改善が望まれている。

[0009] 以上のような事情に鑑み、本発明は、貯蔵安定性に優れ、空気の下で架橋可能な熱空気架橋用ゴム組成物を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、架橋後のゴムの機械特性と耐熱性が優れる架橋ゴム、およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] すなわち、本発明は以下のものである。

(1) エチレン・プロピレンゴムおよびエチレン・プロピレン・ジエンゴムからなる群より選ばれた一種以上のゴム成分（A）を100質量部、有機過酸化物（B）を1.0質量部以上、15.0質量部以下、および還元剤（C）を0.01質量部以上、9.0質量部以下含有することを特徴とする、熱空気架橋用ゴム組成物。

(2) 更に加硫促進剤（D）を含むことを特徴とする、（1）の熱空気架橋用ゴム組成物。

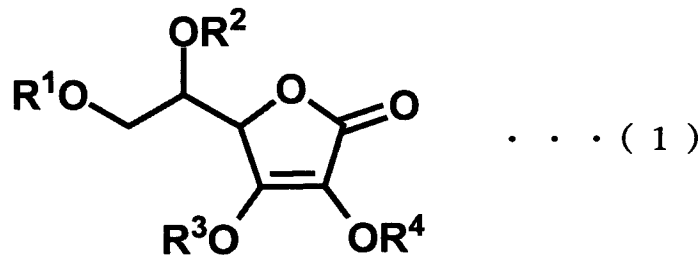
(3) 還元剤（C）が、アスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、バルビ

ツル酸、バルビツル酸誘導体、亜ジチオン酸アニオン塩、亜硫酸アニオン塩、スルフィン酸、スルフィン酸塩、およびヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム（ロンガリット）から選ばれる1種以上であることを特徴とする、

(1) または (2) の熱空気架橋用ゴム組成物。

(4) アスコルビン酸誘導体が下記式 (1) で表されることを特徴とする、(3) の熱空気架橋用ゴム組成物。

[化1]



(式 (1) 中、

R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素、炭素原子数2～18の炭化水素基、または炭素原子数2～18の脂肪酸残基である。)

(5) 有機過氧化物 (B) が、ジアルキルペルオキシド類およびペルオキシケタール類からなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする、(1)～(4)の熱空気架橋用ゴム組成物。

(6) (1)～(5)の熱空気架橋用ゴム組成物から形成されることを特徴とする、架橋ゴム。

(7) (1)～(5)の記載の熱空気架橋用ゴム組成物を空気の存在下において120～250℃で加熱することを特徴とする、架橋ゴムの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の熱空気架橋用ゴム組成物は、貯蔵安定性に優れ、空気の存在下での架橋特性に優れる。また、本発明で製造される架橋ゴムは、機械特性と耐熱性が優れる。

[0012] 本発明の熱空気架橋用ゴム組成物における効果の作用メカニズムの詳細は不明な部分があるが、以下のように推定される。ただし、本発明は、この作用メカニズムに限定して解釈されない。空気の存在下において有機過酸化物によるゴムの架橋を行った場合、ポリマーラジカルが空気中の酸素分子に捕捉されペルオキシラジカルを生成し、ペルオキシラジカルは水素引き抜き反応によりヒドロペルオキシドに変換される。このヒドロペルオキシドの分解温度は高く、架橋反応時の熱により分解し難いため、架橋反応が阻害される。このため、空気界面近傍のゴムの表面にはべたつきが残る。一方、還元剤はヒドロペルオキシドを酸化還元反応により低い温度で分解することができ、架橋ゴム表面での架橋反応を促進することができる。

発明を実施するための形態

[0013] <エチレン・プロピレンゴムおよびエチレン・プロピレン・ジエンゴムからなる群より選ばれた一種以上のゴム成分 (A) >

ゴム成分 (A) は、エチレン・プロピレンゴムとエチレン・プロピレン・ジエンゴムとの一方または双方からなる。

ゴム成分 (A) としては、架橋ゴムの機械特性の観点からエチレン・プロピレン・ジエンゴムがより好ましい。

[0014] エチレン・プロピレンゴムは、ムーニー粘度 (ML (1+4) 100℃) が20以上であることが好ましく、30以上であることがより好ましい。また、エチレン・プロピレンゴムは、ムーニー粘度の上限はとくに限定されないが、入手容易性の観点からは、ムーニー粘度 (ML (1+4) 100℃) が60以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましい。

エチレン・プロピレン・ジエンゴムは、ムーニー粘度 (ML (1+4) 125℃) が10以上であることが好ましく、20以上であることがより好

ましい。また、エチレン・プロピレン・ジエンゴムは、ムーニー粘度の上限はとくに限定されないが、入手容易性の観点からは、ムーニー粘度（ML（1+4） 125℃）が80以下であることが好ましく、70以下であることがより好ましい。

[0015] エチレン・プロピレンゴムは、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。また、エチレン・プロピレン・ジエンゴムは、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。なお、前記エチレン・プロピレンゴムおよび／または前記エチレン・プロピレン・ジエンゴムの重合方法は公知の手法を適用できる。

[0016] 前記エチレン・プロピレン・ジエンゴムにおいて、構成単位のジエンモノマーとしては、特に限定されず、例えば、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロピリデン-5-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの環状ジエン類；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,7-オクタジエンなどの鎖状非共役ジエン類などが挙げられる。特に好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンである。

[0017] 前記エチレン・プロピレンゴムおよび／またはエチレン・プロピレン・ジエンゴムの市販品としては、可塑剤などを含有する油展グレードと、可塑剤などを含有しない非油展グレードがあり、ゴムに求められる物性によって適宜選択すればよい。

前記エチレン・プロピレンゴムにおけるエチレン量は、30wt%~70wt%であることが好ましく、40wt%~60wt%であることが更に好ましい。

前記エチレン・プロピレン・ジエンゴムにおけるエチレン量は、30wt%~80wt%であることが好ましく、40wt%~70wt%であることが更に好ましい。

前記エチレン・プロピレン・ジエンゴムにおけるジエン量は、2 wt%～15 wt%であることが好ましく、4 wt%～9 wt%であることが更に好ましい。

前記エチレン・プロピレンゴムおよび／またはエチレン・プロピレン・ジエンゴムの非油展グレードの市販品としては、例えば、商品名：「三井EPT3045（ジエン量4.7 wt%、エチレン量56 wt%）」、「三井EPTX-4010M（ジエン量7.6 wt%、エチレン量54 wt%）」、「三井EPT4021（ジエン量8.1 wt%、エチレン量51 wt%）」、「三井EPT4045（ジエン量8.1 wt%、エチレン量54 wt%）」、「三井EPT4045M（ジエン量7.6 wt%、エチレン量45 wt%）」、「三井EPT8030M（ジエン量9.5 wt%、エチレン量47 wt%）」（以上、三井化学製のEPDM）、商品名：「JSREP33（ジエン量8.1 wt%、エチレン量52 wt%、ムーニー粘度（ML（1+4） 125℃）28）」、「JSRT7241（ジエン量7.7 wt%、エチレン量52 wt%、ムーニー粘度（ML（1+4） 125℃）27）」、「JSREP21（ジエン量5.8 wt%、エチレン量61 wt%、ムーニー粘度（ML（1+4） 125℃）26）」、「JSREP51（ジエン量5.8 wt%、エチレン量67 wt%、ムーニー粘度（ML（1+4） 125℃）23）」、「JSREP22（ジエン量4.5 wt%、エチレン量54 wt%、ムーニー粘度（ML（1+4） 125℃）27）」、「JSREP123（ジエン量4.5 wt%、エチレン量58 wt%、ムーニー粘度（ML（1+4） 125℃）19.5）」（以上、JSR社製のEPDM）、商品名：「三井EPT0045（エチレン量51 wt%、ムーニー粘度（ML（1+4） 100℃）40）」（以上、三井化学製のEPM）、商品名：「JSREP11（エチレン量52 wt%、ムーニー粘度（ML（1+4） 100℃）40）」（以上、JSR製のEPM）などが挙げられる。

[0018] <有機過酸化物（B）>

前記有機過酸化物（B）は、後述のような熱可塑性エラストマーおよび／またはゴムの架橋形態に応じて適宜選択すればよい。前記有機過酸化物（B

) は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0019] 前記有機過酸化物 (B) としては、例えば、ヒドロペルオキシド類、ジアルキルペルオキシド類、ペルオキシエステル類、ペルオキシケタール類、ペルオキシモノカーボネート類、ジアシルペルオキシド類、ペルオキシジカーボネート類などが挙げられるが、有機過酸化物の熱分解性や、ゴム組成物の貯蔵安定性、架橋ゴムの機械特性等の観点から、ジアルキルペルオキシド類、ペルオキシケタール類が好ましく、ジアルキルペルオキシド類がより好ましい。

[0020] 前記ジアルキルペルオキシド類としては、例えば、ジ(2-*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン、*t*-ブチルクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*t*-ヘキシルペルオキシドなどが挙げられる。

[0021] また、前記ペルオキシケタール類としては、例えば、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、2,2-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン、*n*-ブチル4,4-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)バレラート、2,2-ジ(4,4-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキシル)プロパンなどが挙げられる。

また、これらの中でも、半減期温度がゴムの架橋温度に適していることから、ジ(2-*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンが特に好ましい。

[0022] <還元剤 (C)>

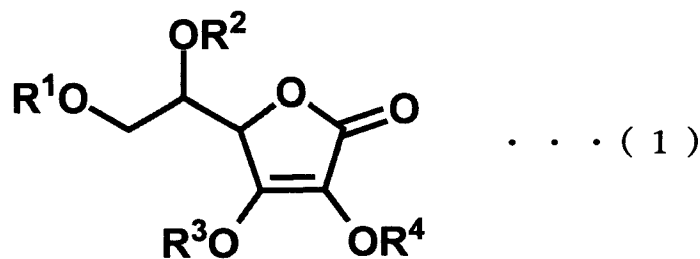
前記還元剤 (C) としては、特に限定されないが、例えば、ピリジン、アスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、バルビツル酸、バルビツル酸誘導体、亜ジチオン酸アニオン塩、亜硫酸アニオン塩、スルフィン酸およびスルフィン酸塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム (ロンガリット)、脂

肪族アミン、複素環式アミン、芳香族アミン、およびチオ尿素化合物が挙げられるが、架橋ゴムの機械特性及び表面のべたつきの観点からアスコルビン酸及びアスコルビン酸誘導体が好ましい。この理由としては特に限定されないが、架橋ゴム表面に空気中の酸素との反応により生成したヒドロパーオキシドを効率的に還元していることが挙げられる。

[0023] ・アスコルビン酸およびアスコルビン酸誘導体

上記アスコルビン酸誘導体として下記一般式（１）で表されるアスコルビン酸誘導体が挙げられる。

[化1]



（式（１）中、

R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素、炭素原子数２～１８の炭化水素基、または炭素原子数２～１８の脂肪酸残基である。）

[0024] R¹、R²、R³、R⁴を構成する炭化水素基は、直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素基であってよく、また、飽和又は不飽和の炭化水素基であってよい。また、この炭化水素基の炭素数は、８～１７であることが好ましく、１２～１６であることが更に好ましい。この炭化水素基としては、例えばエタン、ペンタン、デカン、テトラデカン、オクタデカンなどを挙げることができる。

[0025] また、R¹、R²、R³、R⁴を構成する脂肪酸残基とは、脂肪酸（R¹COOH、R²COOH、R³COOH、R⁴COOH）のカルボキシル基（COOH）から水酸基（OH）を除いた基（R¹CO-、R²CO-、R³CO-、R⁴CO-）を意

味する。この脂肪酸は、直鎖若しくは分岐鎖の脂肪酸であってよく、また、飽和又は不飽和の脂肪酸であってよい。また、この脂肪酸残基の炭素数は、8～17であることが好ましく、12～16であることが更に好ましい。この脂肪酸は、例えば、酢酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ヘキシルデカン酸、オレイン酸、リノール酸などを挙げるができる。

[0026] 一般式(1)で表されるアスコルビン酸誘導体として、具体的には、例えば、3-0-エチルアスコルビン酸、5,6-0-イソプロピリデンアスコルビン酸、3-0-オクチルアスコルビン酸、3-0-ドデシルアスコルビン酸等の炭化水素系アスコルビン酸、6-0-パルミチン酸アスコルビル等のパルミチン酸アスコルビル、2,6-ジ-0-パルミチン酸アスコルビル等のジパルミチン酸アスコルビル、ステアリン酸アスコルビル、テトラパルミチン酸アスコルビル、テトラ2-ヘキシルデカン酸アスコルビルを挙げるができる。これらは単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。これらの中でも、架橋ゴムの機械特性及び表面のべたつきの観点から、6-0-パルミチン酸アスコルビル、2,6-ジ-0-パルミチン酸アスコルビル、テトラ2-ヘキシルデカン酸アスコルビル、3-0-エチルアスコルビン酸がより好ましく、機械特性の観点から6-0-パルミチン酸アスコルビルが特に好ましい。

[0027] その他、アスコルビン酸誘導体の具体例としては、例えばアスコルビン酸-2-リン酸エステルナトリウム、アスコルビン酸-2-リン酸エステルマグネシウム、アスコルビン酸-2-硫酸エステルナトリウム、アスコルビン酸-2-硫酸エステルマグネシウムなどのアスコルビン酸エステル塩類、アスコルビン酸-2-グルコシド、アスコルビン酸-5-グルコシド、アスコルビルトコフェリルマレイン酸、アスコルビルトコフェリルリン酸K、ミリスチル-3-グリセリルアスコルビン酸、カプリル-2-グリセリルアスコルビン酸などのアスコルビン酸糖誘導体、それらアスコルビン酸糖誘導体の6位アシル化物（アシル基は、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノ

イル基など)、アスコルビン酸-2-リン酸-6-O-パルミテートナトリウム、グリセリルアスコルビン酸又はそのアシル化誘導体、ビスグリセリルアスコルビン酸等のアスコルビン酸グリセリン誘導体、アスコルビン酸リン酸アミノプロピル、アスコルビン酸のヒアルロン酸誘導体、3-O-D-ラクトース-4-アスコルビン酸、イソステアリルアスコルビルリン酸塩、イソアスコルビン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0028] ・バルビツル酸およびバルビツル酸誘導体

バルビツル酸誘導体としては、例えば1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1,3-ジメチル、1,3-ジエチル、1,3-ジブチル等の1,3-ジアルキル体、1,3-ジフェニル、1,3-ジ(p-クロロフェニル)、1,3-ジ(p-エトキシカルボニルフェニル)等の1,3-ジアリール体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-1-アリール体、1,3-ジ(2-ピリジル)等の1,3位ジヘテロ環置換体等が挙げられる。

[0029] ・亜ジチオン酸アニオン塩又は亜硫酸アニオン塩

上記の具体例としては、亜ジチオン酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム等が挙げられる。

・スルフィン酸、およびスルフィン酸塩

スルフィン酸の例としては、ベンゼンスルフィン酸、システインスルフィン酸等が挙げられる。スルフィン酸塩類としては具体的に例示すると、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0030] ・脂肪族アミン

上記脂肪族アミンの具体例として、トリエタノールアミンおよびジエチレントリアミンが挙げられる。

・複素環式アミン

上記複素環式アミンの具体例として、フェニルモルホリンおよびピペリジンが挙げられる。

[0031] ・芳香族アミン

上記芳香族アミンの例として、アニリン、アニリン誘導体、p-トルイジン、m-トルイジン、N-置換-p-トルイジン、N,N-置換-p-トルイジンおよび4-(N,N-置換アミノ)ベンズアルデヒドが挙げられる。

上記アニリン誘導体の具体例としては、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリンおよびジエタノールアニリンが挙げられる。

上記N-置換-p-トルイジンの具体例としては、N-エチル-m-トルイジンが挙げられる。

上記N,N-置換-p-トルイジンの具体例としては、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエチル-p-トルイジン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N,N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン又はN,N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジンのエチレンオキサイド付加物、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジンおよびN,N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジンのプロピレンオキサイド付加物が挙げられる。

上記4-(N,N-置換アミノ)ベンズアルデヒドの具体例としては、4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド、4-[N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]ベンズアルデヒドおよび4-(N-メチル-N-ヒドロキシエチルアミノ)ベンズアルデヒドが挙げられる。

[0032] ・チオ尿素化合物

上記チオ尿素化合物の具体例として、チオ尿素、エチレンチオ尿素、N,N'-ジメチルチオ尿素、N,N'-ジエチルチオ尿素、N,N'-ジプロピルチオ尿素、N,N'-ジ-n-ブチルチオ尿素、N,N'-ジラウリルチオ尿素、N,N'-ジフェニルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、1-アセチル-2-チオ尿素および1-ベンゾイル-2-チオ尿素が挙げられる。

[0033] 上記の中でもアスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、バルビツル酸、バルビツル酸誘導体、亜ジチオン酸アニオン又は亜硫酸アニオンの塩、スルフ

イン酸、およびスルフィン酸塩、ロンガリット（ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム）が好ましく、アスコルビン酸がより好ましい。

[0034] <加硫促進剤(D)>

上記加硫促進剤(D)としては特に限定されないが、キノイド系、樹脂系、硫黄系、トリアジン系、ポリオール系、ポリアミン系、マレイミド系が挙げられ、2種以上併用してもよい、

[0035] キノイド系加硫促進剤としては、例えばp-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロベンゼン等を挙げることができる。これらのキノイド加硫促進剤は、単独で、または、2種以上を混合して使用することができる。

[0036] 樹脂加硫促進剤としては、例えば、アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物、トリアジン-ホルムアルデヒド縮合物、オクチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノール・スルフィド樹脂、ヘキサメトキシメチル・メラミン樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂加硫促進剤は、単独で、または、2種以上を混合して使用することができる。

[0037] 硫黄系加硫促進剤としては、2, 2'-ジベンゾチアゾリルジスルフィド、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、N, N'-ジチオービス（ヘキサヒドロ-2H-アゼピノン-2）、チウラムポリスルフィド、2-(4'-モルホリノ・ジチオ)ベンゾチアゾール、アミルフェノールジサルファイド重合体等を挙げることができる。これらの含硫黄有機加硫剤は、単独で、または、2種以上を混合して使用することができる。

[0038] ポリアミン系加硫促進剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレン・テトラミン、テトラエチレン・ペンタミン、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）カルバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン、アンモニウムベンゾエート等を挙げることができる。これらのポリアミン系加硫促進剤は、単独で、または、2種以上を混合して使用することができる。

[0039] トリアジン系加硫促進剤としては、例えば、2, 4, 6-トリメルカプト-*s*-トリアジン、2-*g*-*n*-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-*s*-トリアジン等を挙げることができる。これらのトリアジン系加硫促進剤、単独で、または、2種以上を混合して使用することができる。

[0040] ポリオール系加硫促進剤としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールAF、ヒドロキノン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。これらのポリオール系加硫促進剤は、単独で、または、2種以上を混合して使用することができる。

[0041] マレイミド系加硫促進剤としては、例えば、N, N'-*m*-フェニレンジマレイミド等を挙げることができる。

[0042] 以下、本発明の熱空気架橋用ゴム組成物の各成分の配合量について説明する。

エチレン・プロピレンゴムおよびエチレン・プロピレン・ジエンゴムからなる群より選ばれた一種以上のゴム成分(A)の量を100質量部とする。ゴム成分(A)が混合物である場合には合計量を100質量部とする。

[0043] 有機過酸化物(B)の割合は、ゴム成分(A)100質量部に対して、架橋ゴムの機械特性および耐熱性の観点から1.0質量部以上とする。また、有機過酸化物(B)の割合は、ゴムの伸びの観点から15.0質量部以下とする。

有機過酸化物(B)の割合は、2.0質量部以上であることが好ましく、3.0質量部以上であることがより好ましい。また、有機過酸化物(B)の割合は、10.0質量部以下であることが好ましく、8.0質量部以下であることがより好ましく、6.0質量部以下であることが特に好ましい。

[0044] 還元剤(C)の割合は、ゴム成分(A)100質量部に対して、0.01質量部以上、9.0質量部以下である。還元剤(C)の割合は、架橋ゴムの機械特性の観点から0.01質量部以上とするが、0.1質量部以上とすることがより好ましい。また、還元剤(C)の割合は、機械特性の観点から9.0質量部以下とするが、5.0質量部以下であることが好ましく、3.0質

量部以下であることがより好ましい。

[0045] 有機過酸化物 (B) と還元剤 (C) の質量比 (有機過酸化物 (B) / 前記還元剤 (C)) は、架橋ゴムの機械特性の観点から、1.0 以上、400.0 以下であることが好ましく、3.0 以上、100.0 以下であることがより好ましい。

加硫促進剤 (D) の割合は、ゴム成分 (A) 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、1.0 質量部以上がより好ましい。また、加硫促進剤 (D) の割合は、10.0 質量部以下が好ましく、7.0 質量部以下がより好ましい。

[0046] また、本発明の熱空気架橋用ゴム組成物は、耐摩耗性の観点から、カーボンブラックを含んでいてもよい。

前記カーボンブラックとしては、市販のものを用いることができ、一般に補強剤として用いられているファーネスブラックを用いることができる。前記カーボンブラックは、瀝青質微粉末を高充填する際の混練性および成形性といった観点から、好ましくは窒素吸着比表面積が $20 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、DBP 吸油量が $40 \sim 130 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のもの、例えば、FEFカーボンブラック、SRFカーボンブラックなどが用いられる。

[0047] 前記カーボンブラックの市販品としては、商品名：「シーストSO」、「シーストS」（以上、東海カーボン製）、「旭#55」、「旭#51」、「旭#50」（以上、旭カーボン製）などが挙げられる。

[0048] 本発明の熱空気架橋用ゴム組成物が前記カーボンブラックを含む場合、前記カーボンブラックの割合は、耐摩耗性の観点から、ゴム成分 (A) 100 質量部に対して、5 質量部以上であることが好ましく、20 質量部以上であることがより好ましく、そして、ゴムの伸びの観点から、150 質量部以下であることが好ましく、120 質量部以下であることがより好ましい。

また、本発明の熱空気架橋用ゴム組成物は、エラストマーの加工で一般的に使用される架橋助剤、充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、難燃化剤などの添加剤、プロセスオイルなどの可塑剤、ステアリン酸などの

滑剤などのその他の成分を任意の割合で配合することができる。前記その他の成分は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0049] 本発明の熱空気架橋用ゴム組成物が前記その他の成分を含む場合、ゴム成分(A)100質量部に対して、前記その他の成分の割合が0.5質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、また、100質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましい。

[0050] <熱空気架橋用ゴム組成物の製造方法>

本発明の熱空気架橋用ゴム組成物の製造方法は、上記の各成分を混合することにより得ることができる。混練方法は、エラストマーの加工で一般的に用いられている公知の手法を使用することができ、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機、トランスファーミキサーなどの混練機が使用可能であり、ニーダーが好ましい。

[0051] <架橋ゴム>

本発明の架橋ゴムは、前記熱空気架橋用ゴム組成物から形成される。具体的には、前記ゴム組成物を空気の存在下で加熱(架橋)することにより得られる。加熱(架橋)方法は、公知の方法で実施でき、使用される有機過酸化物の種類および架橋しようとするゴムの種類、必要とする物性などによって適宜決めればよい。

本発明において、オープン架橋装置としては熱風式オープンやマイクロ波(高周波)、遠赤外線、電熱等の予備加熱装置を有する熱風式加熱炉(例えば、マイクロ電子(株)製のMMV型熱風式加熱炉:東洋精機(株)製のギャー式老化試験機等)などが使用できる。加熱温度は120℃から250℃であることが好ましく、130℃から200℃であることがより好ましい。加熱時間は3分から60分であることが好ましく、5分から30分であることがより好ましい。

実施例

[0052] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら

の実施例のみに限定されるものではない。

[0053] 各実施例および比較例において、表1～表4に示す原料を配合（単位：質量部）し、ニーダーで均一に混練りしたのち、ロール機で延伸し板状に成形した。次いで、室温まで冷却することにより、ゴム組成物（ゴムシート、10cm×20cm、厚さ2cm）を製造した。

上記組成物を縦15cm×横20cmに裁断し穴をあけ、インキュベーター中央部にフックで吊り下げて、空気の存在下180℃×15分で熱することで架橋ゴムを得た。

[0054] <機械特性の評価>

上記架橋ゴムをダンベル3号で打ち抜き、JISK6251に準拠した引張試験（引張速度500mm/min）を行い破断応力、及び伸び率を測定した。

[0055] <表面のべたつき>

上記架橋ゴムを架橋後、1時間、23℃、湿度50%の空間で冷却し、人が指の腹が全面触れる強さで10秒間触ることで、そのべたつきを評価した。評価は、24～55歳の男女10人を対象として、下記基準により5段階で評価した後、それらを平均して判定した。結果を表1～表4に示す。

評価点；

5点：べたつきが無い

4点：僅かにべたつきが認められる

3点：指の後が残るほどではないが、べたつきが認められる

2点：僅かに指の後が残る

1点：指の後が残る

判定記号；

◎：平均点4.0点以上

○：平均点3.0点以上、4.0点未満

△：平均点2.0点以上、3.0点未満

×：平均点1.0点以上、2.0点未満

[0056] <コンパウンドの貯蔵安定性>

上記ゴム組成物（架橋前）を30℃インキュベーターに1ヶ月保存し、上記機械特性試験を行い、下記式にて算出した。

評価基準：

- ◎： 99%以上
- ： 95%以上、99%未満
- ×： 95%未満

[数1]

$$\frac{\text{貯蔵後破断応力 (MPa)}}{\text{貯蔵前破断応力 (MPa)}} \times 100 + \frac{\text{貯蔵後伸び率 (\%)}}{\text{貯蔵前伸び率 (\%)}} \times 100$$

[0057]

[表1]

		実施例1		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
		1	2					
ゴム成分(A)	EPDM	100.0				80.0	100.0	100.0
	EPM		100.0					
有機過酸化物(B)	1	3.7		100.0		20.0		
	2		3.7	3.0		3.5	10.0	
還元剤(C)	アスコルビン酸	0.2		0.2	1.0	2.0	0.2	0.2
	6-0-パルミチン酸-L-アスコルビル							
	2,6-ジ-0-パルミチン酸-L-アスコルビル							
	テトラ-2-ヘキシルデカン酸アスコルビル							
	3-0-エチルアスコルビン酸							
(B)/(C)		18.5	18.5	3.7	1.8	50.0	18.5	
加硫促進剤(D)	ノクセラー-TRA							
	ノクセラー-CZ							
	サンセラー-AP							
	MBTS							
硫黄								
その他配合剤	カーボンブラック	100.0		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	酸化亜鉛	5.0		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	プロセソイル	50.0		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
機械特性	破断応力(MPa)	4.3		4.2	4.2	4.1	5.7	4.3
	伸び率(%)	234.0		245.1	221.0	244.0	213.4	231.0
効果	表面のべたつき	◎		◎	○	○	◎	○
	コンパウンドの貯蔵安定性	◎		◎	◎	◎	◎	○

[0058] [表2]

		実施例7		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
ゴム成分(A)	EPDM	1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		2					
有機過酸化物(B)	EPM						
		1	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
還元剤(C)		2					
	アスコルビン酸		0.1	0.01			
	6-O-パルミチン酸-L-アスコルビル				0.2		
	2,6-ジ-O-パルミチン酸-L-アスコルビル					0.2	
	テトラ-2-ヘキシルデカン酸アスコルビル						0.2
組成(B)/(C)	3-O-エチルアスコルビン酸						
			37.0	370.0	18.5	18.5	18.5
加硫促進剤(D)	ノクセラー-TRA						
	ノクセラー-CZ						
	サンセラー-AP						
	MBTS						
硫黄							
	カーボンブラック		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	酸化亜鉛		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	プロセソイル		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
機械特性	破断応力(MPa)		4.2	4.0	4.4	4.0	4.6
	伸び率(%)		223.3	235.2	278.1	219.6	233.1
効果	表面のべたつき		◎	○	◎	◎	◎
	コンパウンドの貯蔵安定性		◎	◎	◎	◎	◎

[0059] [表3]

表3

		実施例12		実施例13	実施例14	実施例15
		1	2	100.0	100.0	90.0
ゴム成分(A)	EPDM					
	EPM					10.0
有機過酸化物(B)	1	3.7		3.7	3.7	3.7
	2					
還元剤(C)	アスコルビン酸			0.2	0.2	0.2
	6-O-パルミチン酸-L-アスコルビル					
	2,6-ジ-O-パルミチン酸-L-アスコルビル					
	テトラ-2-ヘキシルデカン酸アスコルビル					
	3-O-エチルアスコルビン酸	0.2				
(B)/(C)		18.5	18.5	18.5	18.5	
加硫促進剤(D)	ノクセラー-TRA					
	ノクセラー-CZ					
	サンセラー-AP			1.8		1.8
	MBTS				0.2	0.2
硫黄						
その他配合剤	カーボンブラック	100.0		100.0	100.0	100.0
	酸化亜鉛	5.0		5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	1.0		1.0	1.0	1.0
	ブrossオイル	50.0		50.0	50.0	50.0
	破断応力(MPa)	4.3		4.8	4.0	4.3
機械特性	伸び率(%)	229.2		290.9	245.4	313.0
	表面のべたつき	◎		◎	◎	◎
効果	コンパウンドの貯蔵安定性	◎		○	○	○

[0060]

[表4]

		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
		1	2	1	2	1	2	1	2
組成	ゴム成分(A)	EPDM		80.0		90.0		100.0	
	有機過酸化物(B)	EPM		20.0		10.0			
		1		3.7				3.7	
	2								
	還元剤(C)	アスコルベン酸		10.0		0.2			
	(B)/(C)	—		0.4		0.0		—	
	加硫促進剤(D)	ノクセラー-TRA				0.5			
		ノクセラー-CZ				0.5			
		サンセラー-AP						1.8	
		MBTS						0.2	
		硫黄						1.5	
		カーボンブラック		100.0		100.0		100.0	
	その他配合剤	酸化亜鉛		5.0		5.0		5.0	
		ステアリン酸		1.0		1.0		1.0	
プロセソイル		50.0		50.0		50.0			
機械特性	破断応力(MPa)		3.7		3.5		5.0		
	伸び率(%)		180.0		280.0		350.0		
効果	表面のべたつき		×		○		○		
	コンパウンドの貯蔵安定性		○		○		×		

[0061] 表1～表4に示す各成分は以下のとおりである。

(ゴム成分(A))

EPDM 1 : エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (三井化学製、商品名「EPT4045」、プロピレン含有量が37.9wt% : ジエン量8.1wt%、エチレン量54wt%)

EPDM 2 : エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (JSR製、商品名「JSREP21」、ムーニー粘度 (ML (1+4) 125°C) が26、プロピレン含有量が33.2wt% : ジエン量5.8wt%、エチレン量61wt%)

EPM : エチレン-プロピレン共重合体 (JSR製、商品名「EP11」、ムーニー粘度 (ML (1+4) 100°C) が40、プロピレン含有量が48.0wt% ; エチレン量52.0wt%)

有機過酸化物 (B) :

1 : ジ (2-t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン (10時間半減期温度が119°C、純度99.0wt%) ;

2 : 1, 1-ジ (t-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン (10時間半減期温度が90.7°C、純度94.1wt%) ;

還元剤 (C) :

アスコルビン酸 (東京化成工業(株)製) ;

6-0-パルミチン酸-L-アスコルビル (東京化成工業(株)製) ;

2、6-0-パルミチン酸-L-アスコルビル (東京化成工業(株)製) ;

テトラ2-ヘキシルデカン酸アスコルビル (東京化成工業(株)製) ;

3-0-エチルアスコルビン酸 (Sigma-Aldrich Co. 製)

加硫促進剤 (D) :

商品名「ノクセラ-TRA」、DPTT (ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、大内新興化学工業(株)製) ;

商品名「ノクセラ-CZ」、CBS(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学工業(株)製)；

商品名「サンセラ-AP」、AP(アミルフェノールジサルファイド重合体、三新化学工業(株)製)；

MBTS(2,2'-ジベンゾチアゾリルジスルフィド、東京化成工業(株)製)；

硫黄：(富士フィルム和光純薬(株)製、純度99.0wt%)

カーボンブラック：(商品名「シーストG-SO」、東海カーボン(株)製)

；

その他配合剤：

酸化亜鉛：(東京化成工業(株)製)；

ステアリン酸：(東京化成工業(株)製)；

プロセスオイル：(商品名「PW-90」、出光興産(株)製)；を示す。

[0062] 実施例1～15で得られたゴム組成物は、優れた架橋ゴムの機械特性(破断応力、伸び率)を示し、表面のべたつきもなく、ゴム組成物の貯蔵安定性にも優れていた。

[0063] 比較例1のゴム組成物は、還元剤(C)を使用しなかったため、架橋ゴムの機械特性が低く表面のべたつきを生じた。

比較例2のゴム組成物は、還元剤(C)の割合が9.0質量部を超えているので、架橋ゴムの機械特性が低くなった。

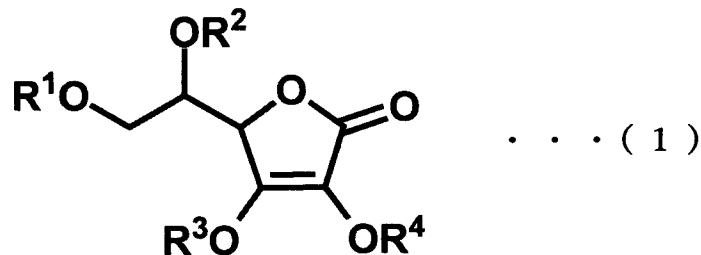
比較例3のゴム組成物は、有機過酸化物(B)を使用せずに硫黄を使用したところ、優れた機械特性と表面のべたつき抑制作用を示したが、貯蔵中に硫黄と加硫促進剤が反応し、貯蔵後のゴム組成物については成型ができなかった。

比較例4のゴム組成物は、有機過酸化物(B)と加硫促進剤を用いたが、還元剤(C)を使用しなかったため、わずかに表面にべたつきを生じた。

請求の範囲

- [請求項1] エチレン・プロピレンゴムおよびエチレン・プロピレン・ジエンゴムからなる群より選ばれた一種以上のゴム成分（A）を100質量部、
、
有機過酸化物（B）を1.0質量部以上、15.0質量部以下、および
還元剤（C）を0.01質量部以上、9.0質量部以下含有することを特徴とする、熱空気架橋用ゴム組成物。
- [請求項2] 更に加硫促進剤（D）を含むことを特徴とする、請求項1記載の熱空気架橋用ゴム組成物。
- [請求項3] 還元剤（C）が、アスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、バルビツル酸、バルビツル酸誘導体、亜ジチオン酸アニオン塩、亜硫酸アニオン塩、スルフィン酸、スルフィン酸塩、およびヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムから選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1または2記載の熱空気架橋用ゴム組成物。
- [請求項4] アスコルビン酸誘導体が下記式（1）で表されることを特徴とする、請求項3記載の熱空気架橋用ゴム組成物。

[化1]



(式(1)中、

R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素、炭素原子数2

～18の炭化水素基、または炭素原子数2～18の脂肪酸残基である。
。)

[請求項5] 有機過酸化物(B)が、ジアルキルペルオキシド類およびペルオキシケタール類からなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の熱空気架橋用ゴム組成物。

[請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の熱空気架橋用ゴム組成物から形成されることを特徴とする、架橋ゴム。

[請求項7] 請求項1～5のいずれかに記載の熱空気架橋用ゴム組成物を空気の存在下において120～250℃で加熱することを特徴とする、架橋ゴムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/045460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08K 5/14</i> (2006.01)i; <i>C08L 23/16</i> (2006.01)i FI: C08L23/16; C08K5/14 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) C08K5/14; C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-137315 A (HITACHI METALS LTD.) 30 July 2015 (2015-07-30) claims, paragraphs [0028], [0029]	1, 2, 5-7
X	JP 9-13008 A (HITACHI, LTD.) 14 January 1997 (1997-01-14) paragraphs [0023], [0024], [0031], [0032]	1, 6, 7
X	JP 2001-98163 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 10 April 2001 (2001-04-10) claims, paragraphs [0126], [0127]	1, 2, 5-7
X	WO 2019/154825 A1 (NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.) 15 August 2019 (2019-08-15) claims, p. 8, line 27 to p. 9, line 24, p. 10, lines 15-23	1, 2, 5-7
X	JP 2007-530730 A (THREE M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 01 November 2007 (2007-11-01) claims, paragraph [0016]	1, 2, 5, 6
X	JP 2004-277584 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 07 October 2004 (2004-10-07) claims, paragraphs [0016], [0017]	1, 2, 5-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 16 February 2022		Date of mailing of the international search report 01 March 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/045460

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-11935 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 05 February 1981 (1981-02-05) claims, examples, p. 4, upper right column to p. 4, lower left column, p. 5, upper right column, table 1	1, 2, 5-7
A	JP 2014-225478 A (HITACHI METALS LTD.) 04 December 2014 (2014-12-04) paragraph [0023]	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/045460

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-137315	A	30 July 2015	GB 2524621 A claims, p. 6, line 24 to p. 7, line 4	
JP	9-13008	A	14 January 1997	(Family: none)	
JP	2001-98163	A	10 April 2001	(Family: none)	
WO	2019/154825	A1	15 August 2019	US 2020/0369856 A1 EP 3749709 A1 CN 111655773 A KR 10-2020-0120919 A TW 201936749 A	
JP	2007-530730	A	01 November 2007	US 2005/0215661 A1 claims, paragraph [0023] WO 2006/016899 A1 EP 1727857 A1 CN 1957030 A TW 200602469 A	
JP	2004-277584	A	07 October 2004	(Family: none)	
JP	56-11935	A	05 February 1981	US 4303574 A claims, column 3, line 26 to column 4, line 5, column 5, lines 20-30, table I FR 2459266 A1	
JP	2014-225478	A	04 December 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 5/14(2006.01)i; C08L 23/16(2006.01)i FI: C08L23/16; C08K5/14		
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）） C08K5/14; C08L		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
X	JP 2015-137315 A (日立金属株式会社) 30.07.2015 (2015-07-30) 特許請求の範囲、[0028][0029]	1,2,5-7
X	JP 9-13008 A (株式会社日立製作所) 14.01.1997 (1997-01-14) [0023][0024][0031][0032]	1,6,7
X	JP 2001-98163 A (住友化学工業株式会社) 10.04.2001 (2001-04-10) 特許請求の範囲、[0126][0127]	1,2,5-7
X	WO 2019/154825 A1 (NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.) 15.08.2019 (2019-08-15) Claims, p.8 line27-p.9 line24, p.10 line15-line23	1,2,5-7
X	JP 2007-530730 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 01.11.2007 (2007-11-01) 特許請求の範囲、[0016]	1,2,5,6
X	JP 2004-277584 A (住友化学工業株式会社) 07.10.2004 (2004-10-07) 特許請求の範囲、[0016][0017]	1,2,5-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 16.02.2022	国際調査報告の発送日 01.03.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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
X	JP 56-11935 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 05.02.1981 (1981 - 02 - 05) 特許請求の範囲、実施例、4頁右上欄 - 4頁左下欄、5頁右上欄、第1表	1, 2, 5-7
A	JP 2014-225478 A (日立金属株式会社) 04.12.2014 (2014 - 12 - 04) [0023]	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/045460

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-137315 A	30.07.2015	GB 2524621 A Claims, p.6 line24-p.7 line4	
JP 9-13008 A	14.01.1997	(ファミリーなし)	
JP 2001-98163 A	10.04.2001	(ファミリーなし)	
WO 2019/154825 A1	15.08.2019	US 2020/0369856 A1 EP 3749709 A1 CN 111655773 A KR 10-2020-0120919 A TW 201936749 A	
JP 2007-530730 A	01.11.2007	US 2005/0215661 A1 Claims, [0023] WO 2006/016899 A1 EP 1727857 A1 CN 1957030 A TW 200602469 A	
JP 2004-277584 A	07.10.2004	(ファミリーなし)	
JP 56-11935 A	05.02.1981	US 4303574 A Claims, Column3 line26- Column4 line5, Column5 lines20-30, Table I FR 2459266 A1	
JP 2014-225478 A	04.12.2014	(ファミリーなし)	