

(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2017-14314

(P2017-14314A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 3/215 (2006.01)	CO8J 3/215	CEQ 4F070
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO8J 3/22 (2006.01)	CO8J 3/22	
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-128978 (P2015-128978)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成27年6月26日 (2015.6.26)	(72) 発明者	門田 隆二 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
		(72) 発明者	埴 健三 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
		(72) 発明者	富田 みゆき 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エラストマー組成物の製造方法、エラストマー組成物、マスターバッチ及びエラストマー混合物

(57) 【要約】

【課題】耐熱性等の良好なエラストマー組成物の製造方法及びエラストマー混合物の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明のマスターバッチの製造方法は、炭素質材料を第1溶媒中に分散させて炭素質材料含有スラリーを作製する工程と、第2溶媒中にエラストマーを溶解させたエラストマー含有溶液を作製する工程と、前記炭素質材料含有スラリーと前記エラストマー含有溶液とを混合することでエラストマー溶液を作製するエラストマー溶解工程と、前記エラストマー溶液から溶媒を除去する工程とを有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素質材料を第 1 溶媒中に分散させて炭素質材料含有スラリーを作製する工程と、
第 2 溶媒中にエラストマーを溶解させたエラストマー含有溶液を作製する工程と、
前記炭素質材料含有スラリーと前記エラストマー含有溶液とを混合することでエラストマー溶液を作製するエラストマー溶解工程と、
前記エラストマー溶液から溶媒を除去する工程とを有するエラストマー組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記エラストマーを予め切断し、そのサイズを 1 ~ 10 mm にするエラストマーの前処理工程を含む請求項 1 に記載のエラストマー組成物の製造方法。 10

【請求項 3】

前記エラストマー溶解工程において、前記エラストマーの溶解は、前記炭素質材料含有スラリーをエラストマーが分解しない温度以下の温度に加熱しながら行う請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記溶媒を除去する工程の前に、前記エラストマー溶液に剪断応力を加える工程をさらに有する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のエラストマー組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記剪断応力を加える工程において、前記エラストマー溶液の温度を前記エラストマー溶解工程における溶解温度以下にならないように、前記エラストマー溶液を加温する請求項 4 に記載のエラストマー組成物の製造方法。 20

【請求項 6】

前記溶媒を除去する工程において、前記エラストマー溶液の温度を前記エラストマー溶解工程における溶解温度以下にならないように、前記エラストマー溶液を加温する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のエラストマー組成物の製造方法。

【請求項 7】

前記炭素質材料含有スラリーを作製する工程において、1 μm 以下のサイズの前記炭素質材料を用いる請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一項に記載のエラストマー組成物の製造方法。 30

【請求項 8】

前記炭素質材料は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、膨張黒鉛、カーボンナノチューブからなる群から選択される、少なくとも一種である請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか一項に記載のエラストマー組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記第 1 の溶媒と前記第 2 の溶媒が同じである請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか一項に記載のエラストマー組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記エラストマーは、ブチルゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、天然ゴム、クロロプレングム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴム、エピクロルヒドリンゴム及びこれらエラストマーを構成するモノマーの共重合体からなる群から選択される少なくとも一種のゴムである請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか一項に記載のエラストマー組成物の製造方法。 40

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のエラストマー組成物の製造方法で得られるエラストマー組成物であって、前記エラストマー組成物中に前記炭素質材料を 0.01 ~ 80 質量% 含むエラストマー組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のエラストマー組成物の製造方法で得られるエラストマー組成物を用いたマスターバッチ。 50

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のエラストマー組成物の製造方法で得られるエラストマー組成物を含むエラストマー混合物。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のエラストマー組成物の製造方法を用いたエラストマー混合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、エラストマー組成物の製造方法、エラストマー組成物、マスターバッチ、及びエラストマー混合物に関する。 10

【背景技術】**【0002】**

現在、エラストマー組成物を用いたエラストマー製品等は種々の用途に用いられている。その使用用途は、タイヤや靴底のような一般消費者向けの用途からパッキンやリングのような産業用途まで多岐に渡っている。

【0003】

このようなエラストマー製品は、その特色を生かして、圧縮されて用いることが多い。また特に産業用途では、種々の部品を有する装置の部品間の接合部（パッキン、リング等）に用いられることが多く、その装置の使用用途に合わせてエラストマー製品が曝される環境も異なる。そのため、様々な過酷な環境に耐えることができるエラストマー製品が求められている。 20

【0004】

エラストマー製品に求められる性能として、耐熱性が高いこと、引張強度が高いことが求められている。

例えば、特許文献 1 には、引張強度が改善されたカーボンブラック配合の天然ゴム及びイソプレングムが開示されている。

例えば、特許文献 2 には、プラズマ耐性の高いエラストマー組成物が開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】**

30

【0005】

【特許文献 1】特許第 5 7 1 9 8 2 3 号公報

【特許文献 2】特許第 4 0 0 3 9 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 2 - 7 6 5 9 5 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、十分な耐熱性を有するエラストマー組成物を実現することはできていないというのが現状である。

【0007】

40

本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、十分な耐熱性を有するエラストマー組成物、マスターバッチ及びエラストマー混合物を得ることを目的とする。また十分な耐熱性を有するエラストマー組成物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】**【0008】**

本発明者らは、鋭意検討の結果、エラストマー中における種々の材料、特に炭素質材料の分散性を高めることが、エラストマー組成物及び混合物の耐熱性を高めることを見出した。

【0009】

従来のエラストマー組成物は、エラストマー化合物とその他の材料とから乾式混練作業 50

によって作製されることが一般的である。例えば、特許文献3では、エラストマーの製造方法として、アクリルゴムに、その他の材料を添加し混合することが記載されている。また例えば、特許文献1では、エラストマー組成物をエラストマー成分とその他の材料をオープンロール、パンパリミキサー等を用いて混練することが記載されている。

このように、エラストマーに対して、その他の材料を徐々に添加しながら乾式の混練することでエラストマー組成物を得ることが当業者の技術常識であった。またエラストマーを溶媒に溶解させる湿式法は、エラストマーの組成が変化するおそれがあるため、当業者の間では忌避されていた。

【0010】

しかしながら、本発明者らは、エラストマーと炭素質材料とを互いに溶液中に溶解及び分散し、得られるエラストマー組成物における炭素質材料の分散性を高め、耐熱性を高めることができることを見出した。またエラストマー組成物を基に、エラストマー成分同士の高い相溶性を利用して、別のエラストマー組成物を加えて混練すると、炭素質材料が均質に分散し、得られるエラストマー組成物の耐熱性を高めることができることを見出した。

10

すなわち、本発明は、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

【0011】

(1) 本発明の一態様に係るエラストマー組成物の製造方法は、炭素質材料を第1溶媒中に分散させて炭素質材料含有スラリーを作製する工程と、第2溶媒中にエラストマーを溶解させたエラストマー含有溶液を作製し、前記炭素質材料含有スラリーと前記エラストマー含有溶液とを混合することでエラストマー溶液を作製するエラストマー溶解工程と、前記エラストマー溶液から溶媒を除去する工程とを有する。

20

【0012】

(2) 上記(1)に記載のエラストマー組成物の製造方法は、前記エラストマーを予め切断し、そのサイズを1~10mmにする前処理工程を含んでもよい。

【0013】

(3) 上記(1)または(2)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法において、前記エラストマーを溶解させる際に、前記炭素質材料含有スラリーまたは前記第2溶媒をエラストマーが分解しない温度以下の温度に加熱しながら行ってもよい。

【0014】

(4) 上記(1)~(3)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法において、前記溶媒を除去する工程の前に、前記エラストマー溶液に剪断応力を加える工程をさらに有してもよい。

30

【0015】

(5) 上記(4)に記載のエラストマー組成物の製造方法における前記剪断応力を加える工程において、前記エラストマー溶液の温度が前記エラストマー溶解工程における溶解温度以下にならないように、前記エラストマー溶液を加熱してもよい。

【0016】

(6) 上記(1)~(5)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法における前記溶媒を除去する工程において、前記エラストマー溶液の温度が前記エラストマー溶解工程における溶解温度以下にならないように、前記エラストマー溶液を加熱してもよい。

40

【0017】

(7) 上記(1)~(6)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法の前記充填材含有スラリーを作製する工程において、1 μ m以下のサイズの前記炭素質材料を用いてもよい。

【0018】

(8) 上記(1)~(7)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法において、前記炭素質材料は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、膨張黒鉛及びカーボンナノチューブからなる群から選択される少なくとも一種であってもよい。

50

【0019】

(9) 上記(1)～(8)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法において、前記第1溶媒と前記第2溶媒が同じであってもよい。

【0020】

(10) 上記(1)～(9)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法において、前記エラストマーは、ブチルゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、天然ゴム、クロロプレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴム、エピクロルヒドリンゴム及びこれらエラストマーを構成するモノマーの共重合体からなる群から選択される少なくとも一種のゴムであってもよい。

【0021】

(11) 本発明の一態様に係るエラストマー組成物は、上記(1)～(9)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法で得られるエラストマー組成物であって、前記エラストマー組成物中に前記炭素質材料を0.001～80質量%含む。

【0022】

(12) 本発明の一態様に係るマスターバッチは、上記(1)～(11)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法で得られるエラストマー組成物を用いる。

【0023】

(13) 本発明の一態様に係るエラストマー混合物は、上記(1)～(11)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法で得られるエラストマー組成物を含む。

【0024】

(14) 本発明の一態様に係るエラストマー混合物の製造方法は、上記(1)～(11)のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法を用いる。

【発明の効果】

【0025】

本発明の一態様に係るエラストマー組成物の製造方法及びエラストマー混合物の製造方法を用いることによって、耐熱性の良好なエラストマー組成物及びエラストマー混合物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明を適用したエラストマー組成物の製造方法及びエラストマー混合物の製造方法について詳細に説明する。

以下の説明において例示される材質、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

【0027】

本発明におけるエラストマー組成物、マスターバッチ、エラストマー混合物、エラストマー製品の定義について説明する。本発明でのエラストマー組成物とは、弾性のある高分子物質を言う。エラストマー組成物は、一般に広義の意味で、エラストマー自体、マスターバッチ、エラストマー混合物、エラストマー製品を含むゴム弾性を有する工業用材料の総称である。本発明においても、エラストマー組成物は広義の意味では、この意味を指すが、発明を明確にするため、エラストマー組成物、マスターバッチ、エラストマー混合物、エラストマー製品を以下のように定義する。

エラストマー組成物は、エラストマー中に炭素質材料が分散したものを意味する。このエラストマー組成物は、マスターバッチとして機能することができる。

マスターバッチは、エラストマー組成物の一態様であり、エラストマー混合物及びエラストマー成形品を作製する際の基礎となる材料である。マスターバッチとその他のエラストマー組成物や添加剤を混ぜることによってエラストマー混合物を得ることができる。添加剤としては、炭素質材料、シリコン材料、架橋剤、架橋促進剤等の種々の材料を、使用される態様に合せて混ぜることができる。

エラストマー混合物は、マスターバッチに、その他のエラストマーや添加物を追加した

10

20

30

40

50

ものを意味する。そしてエラストマー成形品は、エラストマー混合物を最終製品の態様に合せて加工したものを意味する。エラストマー製品は、エラストマー成形品の一態様である。

【0028】

(エラストマー組成物の製造方法)

本発明の一態様に係るエラストマー組成物の製造方法は、炭素質材料を第1溶媒中に分散させて炭素質材料含有スラリーを作製する工程と、第2溶媒中にエラストマーを溶解させたエラストマー含有溶液を作製する工程と、炭素質材料含有スラリーとエラストマー含有溶液とを混合することによりエラストマー溶液を作製する工程と、エラストマー溶液から溶媒を除去する工程とを有する。

10

【0029】

(炭素質材料含有スラリーの作製工程)

まず炭素質材料を第1溶媒中に分散させて炭素質材料含有スラリーを作製する。

【0030】

炭素質材料は、種々の物を用いることができる。例えば、結晶性炭素材料、無定形炭素材料を用いることができ、具体的には、カーボンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラファイト、グラフェン、活性炭、コークス、ダイヤモンド、ガラス状炭素等を用いることができる。ここで、無定形炭素材料とは、結晶構造が観察されない炭素であり、通常、反応性に富む。

20

【0031】

第1溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類、キシレン、トリメチルベンゼンなどのベンゼン類、トリクレン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、アルコール類、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジクロロベンゼン、トルエン、トリフロロメチルベンゼン、アニソール、トリフロロメトキシベンゼン、ペンタフロロトルエン、ガソリン、軽油等が挙げられる。

【0032】

この第1溶媒中に炭素質材料を分散させる。分散させる炭素質材料の量は、最終的に得られるエラストマー組成物中に含ませたい炭素質材料の量から算出する。一方、炭素質材料を加える第1溶媒は、エラストマー組成物を得た段階では除去される。そのため、炭素質材料を十分分散させることができる量の第1溶媒を準備することが好ましい。ここで、「十分分散」とは、ガラス板上に第1溶媒を1, 2滴を滴下してカバーガラスで覆い、約500倍の光学顕微鏡で1 μ m以上の炭素質材料の粒が確認されない程度を意味する。

30

【0033】

炭素質材料は、エラストマー組成物中に0.01~80質量%含むことが好ましく、0.1~40質量%含むことがより好ましく、0.1~10質量%含むことが更に好ましい。炭素質材料が、エラストマー組成物中に好適に分散されていると、得られるエラストマー組成物の耐熱性が高まり、さらには引張強度を高めることもできる。エラストマー組成物中の炭素質材料の含有量が当該範囲内であれば、無定形炭素材料の分散性が高いエラストマー組成物を得ることができる。すなわち、エラストマー組成物の耐熱性及び引張強度を高めることができる。特にエラストマー組成物における炭素質材料の割合が10質量%以下の場合、エラストマー組成物における炭素質材料の分散性が非常に高く、耐熱性をより高めることができる。

40

【0034】

第1溶媒に対する炭素質材料の分散は、攪拌等によって行うことができる。また1 μ m以上の炭素質材料の凝集した粒を無くすことが、エラストマー中における炭素質材料の分散性を高めるために好ましい。そのため、高速回転粉碎機等を用いて凝集した粒を粉碎したり、高圧液相ジェットミル等を用いて炭素質材料に剪断応力を加えてもよい。また篩を用いて、大きな凝集粒を除去してもよい。用いた炭素質材料の量と除去された凝集粒の量を計測し、それらの差から第1溶媒中の炭素質材料の含有量は算出される。

50

【0035】

このような工程を得ることにより、第1溶媒中に十分炭素質材料が分散した炭素質材料含有スラリーを得ることができる。

【0036】

(エラストマーの前処理工程)

エラストマー溶液の原料となるエラストマーを準備する。後述する工程でエラストマーを溶媒中に溶解させる際の溶解速度を速めるために、エラストマーのサイズを小さくすることが好ましい。

エラストマーは、そのサイズを1～10mm程度にすることが好ましい。エラストマーのサイズを小さくすることで、エラストマーを溶媒中に添加した際に、短時間でエラストマー内部まで溶媒を浸透させることができる。その結果、エラストマーの溶解を早めることができる。

10

【0037】

エラストマーは、ブチルゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、天然ゴム、クロロプレングム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレン・プロピレングム、エピクロルヒドリンゴム及びこれらエラストマーを構成するモノマーの共重合体等から選択される少なくとも一種を用いることができる。このうち、イソプレング骨格が炭素質材料との親和性が良い。従って、上記の中でもイソプレング骨格を有するエラストマーが好ましく、例えばブチルゴム、イソプレングム、天然ゴムが好ましい。また、フッ素ゴム、ブタジエンゴム、クロロプレングム、スチレン・ブタジエンゴムも好適である。これらのエラストマーを溶媒に溶解させてエラストマー溶液を作製する。

20

【0038】

(エラストマー溶解工程)

炭素質材料含有スラリーの作製工程及び前処理工程を行った後は、エラストマー溶解工程を行う。

【0039】

まず第2溶媒にエラストマーを添加する。第2溶媒としては、第1溶媒のうちエラストマーを溶解することができるものを用いることができる。後で炭素質材料含有スラリーと混合することを考慮すると、第1溶媒と同じ溶媒を用いることが好ましい。

第2溶媒にエラストマーを添加すると、エラストマーは膨潤する。この添加したエラストマーは、一部溶解が進んだものであってもよい。この状態で、2日以上攪拌することが好ましい。攪拌した後のエラストマーは、まだ十分に溶解されず、形を保持している場合がある。そのため、高速ホモジナイザーにより、エラストマーを解砕し、エラストマーの溶解を助けることが好ましい。

30

この処理は、エラストマーを十分溶解させるために、エラストマーを全て溶解させることのできる温度以上で行うことが好ましい。この処理中は、第2溶媒が揮発しないよう密閉して、溶媒の沸点以下の温度に加熱しながら行うことが好ましい。溶媒が揮発しないよう冷却器等を装備して加熱するのであれば、エラストマーが分解しない温度まで加熱しても良い。ここで、エラストマーが分解しない温度とは、分子鎖が切断しない温度を意味する。加熱する温度が高い方が、溶解度が高く、溶解速度も速くなるため好ましい。加熱することで、エラストマーの溶解性及び溶解速度を高めることができる。また溶解したエラストマーは飽和溶解度以下の温度になると再凝集する可能性がある。そのため加熱することにより、エラストマーが再凝集することを抑制することができる。

40

【0040】

エラストマー溶解工程では、第2溶媒に十分エラストマーを溶解する。

ここで、「十分溶解」とは、エラストマーを溶解して得られたエラストマー含有溶液を目視で観察し、エラストマー粒子が確認できない状態を意味する。目視で判別しにくい場合は、ガラス上にエラストマー含有溶液を1, 2滴滴下して、カバーガラスで覆い、光学顕微鏡(500倍)でエラストマー粒子が確認できないことを確認する。カバーガラスが傾いたり、気泡が入って除去できないことがある場合は、エラストマー粒子が残っている

50

と判断する。

溶解するエラストマーの量は、エラストマー組成物中の炭素質材料が所望の濃度となる量とする。前記エラストマーの量に対応して使用する溶媒量も変化する。エラストマー 1 g 当たりの溶媒量は、3 ~ 200 ml が好ましい。前記溶媒量は、3 ml 以上であれば攪拌及び混合しやすい粘度となり、また 200 ml 以下であれば次の工程の溶媒除去が容易である。

【0041】

エラストマーの溶解度は、添加するエラストマーの濃度、溶媒の温度、溶媒種に依存する。添加するエラストマーと溶媒の組合せとして、以下のような例を挙げることができる。

10

例えば、天然ゴムを用いる場合は、四塩化炭素、クロロホルム、クロロトルエン、シクロヘキサン、ジクロロベンゼン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチルベンゼン、二塩化エチレン、フロロベンゼン、ガソリン、ヘキサン、イソプロピルエーテル、酢酸プロピル、ピリジン、テトラヒドロフラン、トルエン、トリクロルエチレン及びキシレンから選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

【0042】

イソプレンゴムまたはブタジエンゴムを用いる場合は、四塩化炭素、クロロホルム、クロロトルエン、シクロヘキサン、ジクロロベンゼン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチルベンゼン、二塩化エチレン、フロロベンゼン、ガソリン、ヘキサン、イソプロピルエーテル、酢酸プロピル、ピリジン、トルエン、トリクロルエチレン及びキシレンから選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

20

【0043】

スチレンゴムを用いる場合は、四塩化炭素、クロロホルム、クロロトルエン、シクロヘキサン、ジクロロベンゼン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチルベンゼン、二塩化エチレン、フロロベンゼン、ガソリン、ヘキサン、イソプロピルエーテル、酢酸プロピル、ピリジン、テトラヒドロフラン、トルエン及びトリクロルエチレンから選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

【0044】

ブチルゴムを用いる場合は、四塩化炭素、クロロホルム、クロロトルエン、シクロヘキサン、ジクロロベンゼン、エチルベンゼン、二塩化エチレン、フロロベンゼン、ガソリン、ヘキサン、酢酸プロピル、テトラヒドロフラン、トルエン、トリクロルエチレン及びキシレンから選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

30

【0045】

クロロプレンゴムを用いる場合は、酢酸ブチル、四塩化炭素、クロロホルム、クロロトルエン、ジクロロベンゼン、ジオキサン、エチルベンゼン、二塩化エチレン、酢酸イソプロピル、メチルイソブチルケトン、ピペリジン、酢酸プロピル、ピリジン、トルエン、トリクロルエチレン及びキシレンから選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

【0046】

エピクロルヒドリンゴムを用いる場合は、ベンジルアルコール、酢酸ブチル、クロロホルム、クロロトルエン、シクロヘキサノン、ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、フロロベンゼン、メチルエチルケトン、ピリジン、テトラヒドロフラン、トルエン及びトリクロルエチレンから選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

40

【0047】

ニトリルゴムを用いる場合は、ベンジルアルコール、酢酸ブチル、クロロホルム、クロロトルエン、シクロヘキサノン、フロロベンゼン、酢酸メチル、酢酸メチル、メチルエチルケトン、ピリジン、テトラヒドロフラン及びトリクロルエチレンから選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

【0048】

アクリルゴムを用いる場合は、ベンジルアルコール、ブチルアルコール、シクロヘキサ

50

ノン、メチルエチルケトン、トルエン、トリクロルエチレン及びキシレンから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0049】

エチレン・プロピレンゴムを用いる場合は、ベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ガソリン、モノクロロベンゼン、トルエン、トリクロルエチレン及びキシレンから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0050】

フッ素ゴムを用いる場合は、トリフロロメチルベンゼン、アセトン、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸メチル、メチルエチルケトン及びピリジンから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

10

【0051】

そして得られたエラストマー含有溶液と炭素質材料含有スラリーを混合することで、エラストマーが十分溶解したエラストマー溶液を得ることができる。混合後もエラストマーが十分溶解し、再凝集していないことは、上述の光学顕微鏡を用いた方法で確認することができる。

【0052】

エラストマーと炭素質材料は、可能な限り早い段階で混ぜることが好ましい。エラストマー溶液の調製は、使用する溶媒量が少なく、工程が少なく、短時間でできることが好ましい。

20

【0053】

このようにして得られたエラストマー溶液は、さらに剪断応力を加えることが好ましい。剪断応力を加える方法としては、ジェットミル等を用いる方法が挙げられる。剪断応力を加える際は、エラストマー溶液の温度をエラストマー溶解工程の温度から下げないことが好ましい。その際、エラストマー溶液の沸点以下の温度に加温しながら行うことが好ましい。温度が下がることを避けることで、溶解したエラストマーや分散した炭素質材料が再凝集することを避けることができる。また溶媒が蒸発する環境下の場合、エラストマー溶液の沸点以下の温度で実施することで、溶媒が蒸発し、炭素質材料が再凝集しやすくなることを避けることができる。この工程を行うことで、エラストマー組成物中に分散させることができる炭素質材料の割合を高めることができる。剪断応力を加えない場合は、エラストマー組成物中に含むことができる炭素質材料の割合は3質量%程度であるが、剪断応力を加えることで、40質量%以上まで高めることができる。但し、剪断をかけすぎるとエラストマーの分子鎖が切断することもあるので、必要以上の剪断力はかけないようにすることが好ましい。

30

【0054】

(溶媒を除去する工程)

このようにして得られたエラストマー溶液から溶媒を除去することで、エラストマー組成物を製造する。

エラストマー溶液から溶媒を除去する方法は、加熱によって行ってもよいし、エバポレータ等を用いた減圧処理によって行ってもよい。またさらに真空乾燥を行ってもよい。

40

【0055】

エラストマー溶液の温度は、エラストマー溶解工程の温度から下げないことが好ましい。すなわち、溶媒を除去する際も、エラストマー溶液を加温しながら行うことが好ましい。特にエラストマーにより再凝集しやすい温度があるので、再凝集しやすい温度以上にすることが好ましい。再凝集しやすい温度は、エラストマーの添加量とエラストマーの溶媒に対する溶解度に依存する。例えば、フッ素ゴムでは、エラストマー溶液の温度が60以上、ブチルゴムでは、40以上である。温度が下がることを避けることで、溶解したエラストマーや分散した炭素質材料が再凝集することを避けることができる。また加温する温度が高温の方が、短時間で溶媒を除去できる。一方、エラストマー溶液の加温温度は、エラストマー溶液の沸点以下とすることが好ましい。加温する温度が沸点以下であれば

50

、使用する装置が簡便であり、また装置の取扱いも容易である。この工程を行うことで、炭素質材料の分散性が高いエラストマー組成物を得ることができる。

【0056】

この溶媒を除去する工程は、エラストマー組成物中に含まれる溶媒が、質量換算で200ppm以下、より好ましくは100ppm以下になるまで溶媒を除去することことが好ましい。エラストマー組成物中に含まれる溶媒の量が質量換算で200ppm以下であれば、エラストマーの分子鎖間に溶媒が入って間隔が広がることが少ないため、確実に所望の性能を得ることができる。

【0057】

このような方法で得られたエラストマー組成物は、炭素質材料の分散性が非常に高い。エラストマー組成物をフィルム状に成形し、光学顕微鏡等で観察した結果、10 μ mの平均膜厚換算で、5 μ m以上の粒子からなる炭素質材料が1mm²に対して20個以下とすることができる。この測定は、得られたエラストマー組成物の表面を光学顕微鏡で観測することで確認できる。

炭素質材料の分散性が高いため、炭素質材料の添加量が、従来の混練方法で作製したエラストマー組成物よりも少量でも、耐熱性や引張強度を高めることができる。

【0058】

上述の手順で得られたエラストマー組成物をマスターバッチとして用いることができる。マスターバッチを用いて、エラストマー混合物を作製することができる。エラストマー混合物は、マスターバッチに対して、他のエラストマー組成物や添加物を混練することで得ることができる。マスターバッチ及び他のエラストマー組成物は、共にエラストマー成分を主成分とするため、混練での相溶性は非常に高い。そのため、エラストマー混合物中の炭素質材料の分散性も高く維持することができる。得られたエラストマー混合物を目的の最終製品形状に成形加工することでエラストマー製品を得ることができる。

このようにして得られたエラストマー組成物は、耐熱性が高い。

【0059】

以上、本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明は特定の実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【実施例】

【0060】

以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0061】

(材料)

本実施例及び比較例において、エラストマー及び炭素質材料、溶媒は下記を用いた。

エラストマー

フッ素ゴム；ダイキン工業社製 G-912

ブチルゴム；JSR社製 BR01

CPE；昭和電工社製塩素化ポリエチレン エラスレン302NE-X5

CR；昭和電工社製クロロプレンゴム ショウブレンW

炭素質材料

MTカーボン；旭カーボン社製 アサヒサーマル

膨張黒鉛；伊藤黒鉛工業社製 EC-1500

CB；Aldrich製カーボンブラック nanopowder

CNT；昭和電工社製カーボンナノチューブ VGCF-H

AB；電気化学工業社製アセチレンブラック アセチレンブラック

KB；キャボットジャパン社製ケッチェンブラック バルカンXC-72

溶媒

TFMB；トリフルオロメチルベンゼン

10

20

30

40

50

M E K ; メチルエチルケトン

(耐熱性試験)

耐熱性は、NETZSCH社製のASC7000Sを用い、大気中の熱重量特性によって確認した。加熱前の質量に対して質量が10%低下した温度を耐熱温度とした。なお、表1において耐熱温度は、炭素質材料を未添加(実施例1~14に対して比較例1、実施例15に対して比較例8、実施例16に対して比較例10、実施例17に対して比較例12)の場合の耐熱温度を基準に相対的な温度を示している。

【0062】

(引張試験)

ダンベル状試験片3号形を用いて引っ張り試験を行った。マスターバッチ50質量部をフッ素ゴム(ダイキン工業社製のG-912)450質量部、タイク(日本化成製)20質量部、パーヘキサ25B(日本油脂製)7.5質量部を混合し、170、10分の条件で厚さ1mmのシート(150mm)を成形した。その後180、4時間で二次加硫を行い、ダンベル状試験片を打ち抜いて試験片を作製した。引っ張り試験条件は、島津製作所製オートグラフ(型式AGS-X5kN)を用い、試験温度23、引っ張り速度500±50mm/minとした。なお、表1において引張強度は、炭素質材料を未添加(比較例1)の場合の引張破断強度に対する比を示している。

10

【0063】

(実施例1)

まず、炭素質材料としてカーボンブラック(MTカーボン;旭カーボン社製アサヒサーマル)を用意した。この炭素質材料をトリフルオロメチルベンゼン中に混合し、炭素質材料の2質量%分散液を調製した。混合時には、高速回転粉碎機(IKA)で20000rpm/minで30分間処理し、凝集粒を粉碎した。また処理後の分散液をジェットミル(スターバースト、株式会社スギノマシン製)を用いて150MPaの圧力条件で剪断応力を加えた。最後に得られた炭素質材料含有スラリーを45μm篩にかけて、凝集粒を除去し、炭素質材料の2質量%分散液を得た。

20

次にトリフルオロメチルベンゼン600mlにフッ素ゴム(ダイキン工業社製G-912)30gを添加した。フッ素ゴムは、上記のトリフルオロメチルベンゼンに添加する前に、予め約5mm角に切断しておいた。

このフッ素ゴムを添加した液を室温で2日間攪拌した。そして、攪拌後に、目視でゴムが溶解していることを確認してから、超音波ホモジナイザーで10分間処理を行った。このときのエラストマー含有溶液の温度は60に上昇していた。

30

そしてこのエラストマー含有溶液を60に維持し、攪拌しながら、60に加温した上記の炭素質材料含有スラリー15ml(炭素質材料を0.3g含む)を少しずつエラストマー含有溶液に滴下して混合し、エラストマー溶液を得た。エラストマー溶液は、60のまま10分間スターラーで攪拌後、目視でエラストマーや炭素質材料の凝集粒が無いことを確認した。

次にエラストマー溶液の溶液温度を60に維持しながらエバポレータを用いて、エラストマー溶液から溶媒を一部留去し、エラストマー溶液を濃縮した。そして、得られたマスターバッチをさらに110で6時間真空乾燥させた。マスターバッチ中の炭素質材料の含有量は、フッ素ゴムに対して1.0質量%であった。エラストマー組成物中の溶媒量は、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)で測定した結果、質量換算で50ppm以下であった。

40

【0064】

(実施例2~14)

炭素質材料、マスターバッチに含有される炭素質材料の割合及び使用した溶媒を表1に記載の条件とした点が、実施例1と異なる。

【0065】

(比較例1、比較例8、比較例10及び比較例12)

フッ素ゴム、ブチルゴム、クロロプレングム、塩素化ポリエチレン単体を準備した。

50

【 0 0 6 6 】

(比較例 2 ~ 7、比較例 9、比較例 1 1 及び比較例 1 3)

表 1 の炭素質材料をエラストマー材料に、乾式で混練した。混練条件は、B 型バンパリーミキサー (神戸製鋼社製) を用いて、ロータの回転速度を 5 0 r p m、混練時間を 2 分とした。

【 0 0 6 7 】

実施例 1 ~ 1 7 及び比較例 1 ~ 1 3 のマスターバッチの耐熱温度、並びに、実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 のマスターバッチを架橋した試験片の引張強度の結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

	炭素質材料	第1溶媒	第2溶媒	エラストマー	マスターバッチ中の炭素質材料の含有量 (%)	混合法	耐熱温度 (°C) (相対値)	引張強度 (比)
実施例 1	MT カーボン	TFMB	TFMB	フッ素ゴム	1	湿式	+24	1.2
実施例 2	MT カーボン	MEK	TFMB	フッ素ゴム	3	湿式	+54	—
実施例 3	MT カーボン	MEK	MEK	フッ素ゴム	10	湿式	+58	—
実施例 4	膨張黒鉛	MEK	MEK	フッ素ゴム	1	湿式	+11	—
実施例 5	膨張黒鉛	MEK	MEK	フッ素ゴム	3	湿式	+21	—
実施例 6	膨張黒鉛	MEK	MEK	フッ素ゴム	10	湿式	+34	—
実施例 7	CB	MEK	MEK	フッ素ゴム	1	湿式	+20	—
実施例 8	CB	MEK	MEK	フッ素ゴム	3	湿式	+53	—
実施例 9	CB	MEK	MEK	フッ素ゴム	10	湿式	+56	—
実施例 10	CNT	MEK	MEK	フッ素ゴム	1	湿式	+7	—
実施例 11	CNT	MEK	MEK	フッ素ゴム	3	湿式	+17	—
実施例 12	CNT	MEK	MEK	フッ素ゴム	10	湿式	+18	—
実施例 13	AB	MEK	MEK	フッ素ゴム	3	湿式	+55	—
実施例 14	KB	MEK	MEK	フッ素ゴム	3	湿式	+45	—
比較例 1	—	—	—	フッ素ゴム	—	—	0	1.0
比較例 2	MT カーボン	—	—	フッ素ゴム	3	乾式	-1	1.0
比較例 3	膨張黒鉛	—	—	フッ素ゴム	3	乾式	+1	—
比較例 4	CB	—	—	フッ素ゴム	3	乾式	-1	—
比較例 5	CNT	—	—	フッ素ゴム	3	乾式	+2	—
比較例 6	AB	—	—	フッ素ゴム	3	乾式	+2	—
比較例 7	KB	—	—	フッ素ゴム	3	乾式	0	—
実施例 15	MT カーボン	トルエン	クロロホルム	ブチルゴム	3	湿式	+21	—
比較例 8	—	—	—	ブチルゴム	—	—	0	—
比較例 9	MT カーボン	—	—	ブチルゴム	3	乾式	+2	—
実施例 16	MT カーボン	トルエン	トルエン	CR	3	湿式	+22	—
比較例 10	—	—	—	CR	—	—	0	—
比較例 11	MT カーボン	—	—	CR	3	乾式	-2	—
実施例 17	MT カーボン	トルエン	トルエン	CPE	3	湿式	+17	—
比較例 12	—	—	—	CPE	—	—	0	—
比較例 13	MT カーボン	—	—	CPE	3	乾式	+2	—

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

表 1 に示すように、炭素質材料を湿式で添加することで、耐熱性および引張強度が高くなっていることがわかる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA05 AA07 AA08 AA09 AA12 AA13 AA16 AA23 AA30 AA52
AB04 AB16 AC04 AE01 CA03 CA11 CB11 FA04 FB04 FB06
4J002 AC011 AC021 AC061 AC071 AC081 AC091 BB151 BB181 BC051 BD121
BG041 BL011 CH041 DA036 FD016 GJ02