

(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2004-256575

(P2004-256575A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08L 21/00</b>	C08L 21/00	4J002
//( <b>C08L 21/00</b>	C08L 21/00	
<b>C08L 23:00</b> )	C08L 23:00	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2003-45672 (P2003-45672)	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成15年2月24日 (2003.2.24)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	西室 陽一 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社ブリヂストン技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】混練作業性及び破壊物性等を損なうことなく、高モジュラス、高強度で耐熱性及び耐クリープ性に優れた物性を有するゴム組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】ゴム成分に熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を配合したことを特徴とするゴム組成物。該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂としては、(a)少なくとも1種の不飽和カルボン酸無水物等を用いて変性したポリオレフィン系樹脂、(b)少なくとも1個の水酸基を有するアルコール化合物、場合により(c)有機カルボン酸等の金属塩、を混練りして得られた樹脂組成物が好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ゴム成分に熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を配合したことを特徴とするゴム組成物。

## 【請求項 2】

前記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂が、(a)少なくとも1種の不飽和カルボン酸無水物をグラフトした変性ポリオレフィン系樹脂、(b)分子内に少なくとも2個の水酸基を有する多価アルコール化合物、及び(c)カルボキシル基を含む重合体の金属塩又は有機カルボン酸の金属塩、を混練りして得られた樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

10

## 【請求項 3】

前記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂が、(d)不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルにより変性された変性ポリオレフィン系樹脂、及び(e)1分子当りの水酸基の平均結合数が1個以上の水酸基含有重合体、を混練りして得られた樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 4】

前記(d)の変性ポリオレフィン系樹脂が、(1)オレフィンと不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルとの3元共重合体、(2)オレフィンと不飽和カルボン酸無水物との2元共重合体の不飽和カルボン酸エステルによるグラフト体、(3)オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとの2元共重合体の不飽和カルボン酸無水物によるグラフト体、或いは(4)オレフィン系重合体の不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルによるグラフト体、であることを特徴とする請求項 3 に記載のゴム組成物。

20

## 【請求項 5】

前記(a)及び(d)の変性ポリオレフィン系樹脂の骨格が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンの少なくとも1種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ゴム組成物。

## 【請求項 6】

前記(a)及び(d)の変性ポリオレフィン系樹脂の骨格が、高密度ポリエチレン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ゴム組成物。

## 【請求項 7】

前記(b)の多価アルコール化合物の融点が、250以下であることを特徴とする請求項 2 に記載のゴム組成物。

30

## 【請求項 8】

前記(e)の水酸基含有重合体の結晶化度が、30%以下であることを特徴とする請求項 3 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 9】

ゴム成分100質量部に対して、0.3~60質量部の前記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を配合したことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 10】

前記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂の融点ないし軟化点が、ゴム組成物の混練り温度よりも低いことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のゴム組成物。

40

## 【請求項 11】

(1)前記(a)成分と(b)成分及び(c)成分、或いは前記(d)成分と(e)成分を混練りして熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂組成物を作製する工程、(2)ゴム成分中に該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を微分散させる工程、及び(3)該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を架橋させる工程、を有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

## 【請求項 12】

前記(2)の工程において、熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂の融点ないし軟化点以上の温度で混練して微分散させることを特徴とする請求項 11 に記載のゴム組成物の製造

50

方法。

【請求項 1 3】

前記(1)の工程後に、該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂の架橋が始まる前に、速やかに前記(2)の工程に移行し、その後前記(3)の架橋工程を行うことを特徴とする請求項 1 1 又は 1 2 に記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項 1 4】

前記(1)と(2)の工程後に、或いは前記(1)と(2)と加硫の工程後に、或いは前記(1)と(2)と加硫とその後工程後に、前記(3)の架橋工程を行うことを特徴とする請求項 1 1 又は 1 2 に記載のゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はゴム組成物及びその製造方法に関し、詳しくは、タイヤ及び防振ゴム、ベルト、ホース、産業用資材等に適用できる、耐熱性及び耐クリープ性等を改良したゴム組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

タイヤ及び防振ゴム、産業用ベルト・ホース、シール材等に要求される重要な特性として、耐熱性及び耐熱クリープ(挫屈)性などがある。これらの特性は、特に高速走行や高荷重或いは大変形において使用される際に重要である。かかる耐熱性及び耐熱クリープ性等を改良する方策としては、ゴム組成物の硬くないしモジュラスを上げ、且つ破壊強度や破断時の伸びを大きくすることが良好とされてきた。ゴム硬度や破壊強度の増加の為には、従来よりカーボンブラック等の高充填や硫黄を増量させること等による硬度及び架橋密度の増加等の手法が用いられてきた。

20

【0003】

しかしながら、これらの手法に依れば破断時の伸びを低下させるので、ゴム小片がタイヤのトレッドやベルト表面から脱離する、所謂、チッピングという現象が起こる。その対策として、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の配合等、種々の検討がなされてきたが、他の特性、特に、耐熱性や発熱特性に望ましい結果が得られないことが多く、必ずしも十分な成果が得られていないのが実状であった。例えば、下記(特許文献 1 参照)に見られる様に、耐カット性と低発熱性の両立は可能であるが、耐久性や耐熱性が十分ではなかった。

30

【0004】

タイヤやベルトに限らず、高硬度で耐熱性と低発熱性の両立が重要である様なゴム製品の他の部材においても、上記特性の両立は極めて達成困難な課題となっている。例えば、防振ゴム、特にサスペンション用防振ゴムへの要求特性として、高モジュラスと低発熱性の両立が挙げられている。

【0005】

一方、ポリエチレン樹脂等の熱可塑性樹脂をゴム部材に配合した空気入りタイヤの例が挙げられる(例えば、特許文献 2 及び 3 参照)。前者の特許には、軟化点温度が 135 以上のポリエチレンをその軟化点より低い温度で配合することが記載されているが、この場合、配合に際して特に微細なポリエチレン粒子を使用することを要件とし、また配合時の取扱い作業が困難であると同時に、配合物においてポリエチレン粒子が凝集して配合物の物性を低下させる懸念がある。また後者の特許においては、結晶の融点が 104 から 115 の範囲にある低密度ポリエチレン(LDPE)を使用することが記載されているが、この場合も、後述する様に、高温での配合物の物性の低下が著しく、ゴム組成物、特にタイヤ用ゴム組成物としては適切とは言えない。

40

【0006】

また、LDPE 及び LLDPE(線状低密度ポリエチレン)を配合したゴム部材を適用した空気入りタイヤ(例えば、特許文献 4 参照)が開示されているが、この場合にも、高温での配合物の物性の低下が見られ、ゴム組成物として、特にタイヤ用ゴム組成物としては

50

使用が困難と言わざるを得ない。一般的に低融点のポリエチレンを使用した場合は、上記の耐熱性低下の問題の他に、ポリエチレン樹脂の熱クリープに起因するゴム組成物のへたり（挫屈）が発生し、これも望ましく物性の低下を招く。

【0007】

上記の耐熱性及び耐熱クリープ性を改善する技法として、架橋可能部分を20質量%以上含む高密度ポリエチレンを2～75質量部配合し、該配合樹脂の融点より高い温度で混練することを特徴とするゴム組成物（例えば、特許文献5参照）が開示されている。このゴム組成物を用いることにより、破壊特性や低発熱性を損なうことなく、耐熱性と耐熱クリープ性及び高硬度等を満足させることができる程度可能となった。しかしながら、架橋構造が導入された高密度ポリエチレンはゲル化し易く、混練の際に、特に無架橋樹脂との併用混練において、ゲル化成分の分散不良を起こし、ゴム成分中への均一な分散が難しく、その結果、加硫製品に欠陥や不良が発生させるという問題がある。

10

【0008】

尚、オレフィン系重合体組成物において、低温下での架橋の形成と高温下での架橋の解離を繰り返し得る、所謂、熱可逆架橋性のオレフィン系重合体を含む組成物が開示されているが（例えば、特許文献6及び7参照）、該熱可逆架橋性のオレフィン系重合体を適用したゴム組成物及びその製造方法については何も記載されていない。

また、水素結合を形成し得る含窒素複素環を分子内に有する熱可塑性エラストマーを含有するゴム組成物が開示されており（例えば、特許文献8参照）、耐熱性に優れコールドフローし難く、高温加熱時には流動性を示し成形及び加工が容易であると記載されている。しかしながら、この含窒素複素環を有する熱可塑性エラストマーは、かなり特殊で（価格も高い）極性が強く汎用ゴム系のゴム組成物に適用するには難点が多過ぎる。

20

【0009】

【特許文献1】

特開昭48-38338号公報

【特許文献2】

米国特許4675349号

【特許文献3】

米国特許5341863号

【特許文献4】

特開平7-266454号公報

【特許文献5】

特開平10-67886号公報

【特許文献6】

特開平6-57062号公報

【特許文献7】

特開2000-34376号公報

【特許文献8】

特開2001-288217号公報

30

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の事情に鑑み為されたもので、混練作業性及び破壊物性等を損なうことなく、低発熱性で耐熱性、高硬度高モジュラス、耐クリープ性等を総て満足し得るゴム組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

40

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、下記に示すゴム組成物及びその製造方法によって解決される。

<1> ゴム成分に熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を配合したことを特徴とするゴム組成物。

<2> 前記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂が、(a)少なくとも1種の不飽和力

50

ルボン酸無水物をグラフトした変性ポリオレフィン系樹脂、(b)分子内に少なくとも2個の水酸基を有する多価アルコール化合物、及び(c)カルボキシル基を含む重合体の金属塩又は有機カルボン酸の金属塩、を混練りして得られた樹脂組成物であることを特徴とする上記<1>に記載のゴム組成物。

<3> 前記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂が、(d)不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルにより変性された変性ポリオレフィン系樹脂、及び(e)1分子当りの水酸基の平均結合数が1個以上の水酸基含有重合体、を混練りして得られた樹脂組成物であることを特徴とする上記<1>に記載のゴム組成物。

<4> 前記(d)の変性ポリオレフィン系樹脂が、(1)オレフィンと不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルとの3元共重合体、(2)オレフィンと不飽和カルボン酸無水物との2元共重合体の不飽和カルボン酸エステルによるグラフト体、(3)オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとの2元共重合体の不飽和カルボン酸無水物によるグラフト体、或いは(4)オレフィン系重合体の不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルによるグラフト体、であることを特徴とする上記<3>に記載のゴム組成物。

10

<5> 前記(a)及び(d)の変性ポリオレフィン系樹脂の骨格が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンの少なくとも1種であることを特徴とする上記<1>~<4>のいずれかに記載のゴム組成物。

<6> 前記(a)及び(d)の変性ポリオレフィン系樹脂の骨格が、高密度ポリエチレンであることを特徴とする上記<1>~<4>のいずれかに記載のゴム組成物。

20

<7> 前記(b)の多価アルコール化合物の融点が、250以下であることを特徴とする上記<2>に記載のゴム組成物。

<8> 前記(e)の水酸基含有重合体の結晶化度が、30%以下であることを特徴とする上記<3>に記載のゴム組成物。

<9> ゴム成分100質量部に対して、0.3~60質量部の前記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を配合したことを特徴とする上記<1>~<8>のいずれかに記載のゴム組成物。

<10> 前記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂の融点ないし軟化点が、ゴム組成物の混練り温度よりも低いことを特徴とする上記<1>~<9>のいずれかに記載のゴム組成物。

30

<11> (1)前記(a)成分と(b)成分及び(c)成分、或いは前記(d)成分と(e)成分を混練りして熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂組成物を作製する工程、(2)ゴム成分中に該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を微分散させる工程、及び(3)該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を架橋させる工程、を有することを特徴とする上記<1>~<10>のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

<12> 前記(2)の工程において、熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂の融点ないし軟化点以上の温度で混練りして微分散させることを特徴とする上記<11>に記載のゴム組成物の製造方法。

<13> 前記(1)の工程後に、該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂の架橋が始まる前に、速やかに前記(2)の工程に移行し、その後前記(3)の架橋工程を行うことを特徴とする上記<11>又は<12>に記載のゴム組成物の製造方法。

40

<14> 前記(1)と(2)の工程後に、或いは前記(1)と(2)と加硫の工程後に、或いは前記(1)と(2)と加硫とその後工程後に、前記(3)の架橋工程を行うことを特徴とする上記<11>又は<12>に記載のゴム組成物の製造方法。

#### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分に熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を配合したことを特徴とする。ここで、上記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂は、低温領域での架橋の形成と高温領域での架橋の解離を速やかに繰り返す得るポリオレフィン系樹脂である。従って、本発明のゴム組成物は、混練り時にはポリオレフィン系樹脂は未架橋状態となり

50

ゴム成分中に容易に均一に微分散され、また加硫時においても低粘度で流動変形性に富み、混練及び加硫時の製造適性に優れたゴム組成物であるが、混練後或いは加硫後の製品においては架橋構造が形成されているので、高硬度・高モジュラスで、耐熱性や高強度、耐クリープ（へたり）性等の優れた物性を保有している。

【0013】

尚、本発明の上記ゴム組成物には、目的とする製品性能或いは製造上の必要性等に応じて、更に、カーボンブラックやシリカ等の補強材ないし充填材、プロセスオイル、粘着付与剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化抑止剤、顔料、その他の各種ゴム薬品やゴム用添加剤等を配合することができる。

以下、本発明のゴム組成物及びその製造方法について、詳細に説明する。

10

【0014】

（熱可逆架橋性ポリオレフィン系樹脂）

本発明のゴム組成物に用いられる熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂は、高温時には架橋結合が消失し流動性に富むが、低温になると分子間に架橋結合が形成される、所謂、熱可逆性の架橋結合を有するポリオレフィン系樹脂である。この種の熱可逆架橋性の結合としては、熱硬化性で非可逆的な化学結合とは異なる水素結合や金属塩結合が挙げられるが、本発明の熱可逆架橋性の架橋結合としては、特に水素結合が好ましい。

【0015】

本発明の上記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂としては、（a）少なくとも1種の不飽和カルボン酸無水物をグラフトした変性ポリオレフィン系樹脂、（b）分子内に少なくとも2個の水酸基を有する多価アルコール化合物、（c）カルボキシル基を含む重合体の金属塩又は有機カルボン酸の金属塩、を混練りして得られた樹脂組成物を好ましい物として挙げる事ができる。

20

また、上記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂としては、（d）不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルにより変性された変性ポリオレフィン系樹脂、（e）1分子当りの水酸基の平均結合数が1個以上の水酸基含有重合体、を混練りして得られた樹脂組成物も好適に挙げられる。

【0016】

ここで、後者の熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を得るのに用いる（d）変性ポリオレフィン系樹脂としては、具体的には、（1）オレフィンと不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルとの3元共重合体、（2）オレフィンと不飽和カルボン酸無水物との2元共重合体の不飽和カルボン酸エステルによるグラフト体、（3）オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとの2元共重合体の不飽和カルボン酸無水物によるグラフト体、或いは（4）オレフィン系重合体の不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルとによるグラフト体、が好ましい物として挙げられる。

30

【0017】

上記の2元及び3元共重合体におけるオレフィン性モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等が挙げられる。これらの中でも、混練作業性と耐熱性を両立させる観点より、エチレン及びプロピレン、ブテンが好ましく、特にエチレンが好ましい。

40

【0018】

上記の2元～3元共重合体及びグラフト変性体における不飽和カルボン酸無水物としては、例えば、コハク酸2-オクテン-1-イル無水物、コハク酸2-ドデセン-1-イル無水物、コハク酸2-オクタデセン-1-イル無水物、マレイン酸無水物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、プロモマレイン酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、1-ブテン-3,4-ジカルボン酸無水物、1-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、exo-3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、

50

メチル - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、末端 - ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクト - 7 - エン - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカルボン酸無水物、等が挙げられる。

これらの中でも、変性の適性及び耐熱性の向上効果の観点より、コハク酸無水物とマレイン酸無水物が好ましく、特にマレイン酸無水物が好ましい。

【 0 0 1 9 】

上記の 3 元共重合体及びグラフト変性体における不飽和カルボン酸エステルとしては、炭素数が 1 ~ 2 0 程度のアルキル基のエステル類が好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、マレイン酸ジメチル、等が挙げられる。ここで、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を表す。

10

これらの中でも、変性の適性及び耐熱性の向上効果の観点より、(メタ)アクリル酸メチルと(メタ)アクリル酸エチルが好ましく、特に(メタ)アクリル酸メチルが好ましい。

【 0 0 2 0 】

上記のオレフィン系重合体及びグラフト変性体におけるオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度 ~ 中密度 ~ 高密度ポリエチレン(分岐状又は直鎖状)等のエチレンの単独重合体; エチレンとプロピレン、ブテン - 1、3 - メチルブテン - 1、ペンテン - 1、3 - メチルペンテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、ヘキセン - 1、オクテン - 1、デセン - 1 等の - オレフィンとの共重合体; エチレンと酢酸ビニル等のビニルエステル、(メタ)アクリル酸又はそれらのエステル等の他単量体との共重合体等のエチレン系樹脂、及び、プロピレンの単独重合体、プロピレンとエチレン、ブテン - 1、3 - メチルブテン - 1、ペンテン - 1、3 - メチルペンテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、ヘキセン - 1、オクテン - 1、デセン - 1 等の - オレフィンとの共重合体; プロピレンとイソブレン、1、3 - ブタジエン、1、3 - ペンタジエン、1、4 - ヘキサジエン、1、5 - ヘキサジエン、1、9 - デカジエン等のジエン化合物等の他単量体との共重合体等のプロピレン系樹脂、その他ブテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、ヘキセン - 1 等の - オレフィンの単独重合体や共重合体等が挙げられる。

20

これらの中でも、混練作業性と耐熱性を両立して向上させる観点より、ポリエチレン及びポリプロピレン、ポリブテンが好ましく、ポリエチレンがより好ましく、特に高密度ポリエチレンが最も好ましい。

30

【 0 0 2 1 】

尚、前記の 2 元及び 3 元共重合体において、オレフィン性モノマーと不飽和カルボン酸無水物及び不飽和カルボン酸エステルの他に、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸化合物、酢酸ビニル等のエチレン性不飽和エステル化合物、(メタ)アクリルアミド、N - メチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド化合物、スチレン、(メタ)アクリロニトリル等のその他のエチレン性不飽和化合物等を併用して共重合した多元共重合体であってもよい。本発明の上記 2 元 ~ 多元共重合体は、従来より公知の重合方法、例えば、塊状重合や溶液重合及び懸濁重合等により製造することができる。

40

【 0 0 2 2 】

また、前記のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂においても、グラフトされる不飽和カルボン酸無水物及び不飽和カルボン酸エステルの他に、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、上記多元共重合体において挙げたと同様のエチレン性不飽和化合物等を併用して共グラフトした変性ポリオレフィン系樹脂であってもよい。

本発明の上記グラフト変性体も、公知の任意の方法で製造することができる。例えば、( 1 ) ポリオレフィン系樹脂を溶媒に溶解した溶液、或いは水性媒体中に懸濁させた分散液に、ラジカル開始剤と不飽和カルボン酸無水物や不飽和カルボン酸エステルを添加して反応させる溶液或いは懸濁グラフト法、( 2 ) 溶媒や水媒体を使用せずに混練機或いは押出

50

機内で開始剤と不飽和モノマーを添加して変性する溶融グラフト法、(3)電子線等を利用する放射線グラフト法、等を利用することができる。更に、これらの方法でグラフト変性した後、溶剤洗浄などにより未反応物や副生成物などを除去することも好ましい。

【0023】

上述した各種の変性ポリオレフィン系樹脂の中でも、本発明のゴム組成物としては、変性や混練の適性及び耐熱性と耐クリープ性の向上効果の観点より、(1)エチレンとマレイン酸無水物と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの3元共重合体、及び(2)オレフィン系樹脂に対するマレイン酸無水物と(メタ)アクリル酸アルキルエステルによるグラフト変性体が好ましく、更に、(1')エチレンとマレイン酸無水物と(メタ)アクリル酸メチル又はエチルの3元共重合体、及び(2')ポリエチレン又はポリプロピレン樹脂に対するマレイン酸無水物と(メタ)アクリル酸メチル又はエチルによるグラフト変性体がより好ましく、特に、(1'')エチレンとマレイン酸無水物の2元共重合体、及び(2'')高密度ポリエチレン樹脂に対するマレイン酸無水物によるグラフト変性体が最も好ましい。

10

【0024】

本発明の上記変性ポリオレフィン系樹脂において、不飽和カルボン酸無水物に由来する構造単位の含有量は、0.1質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましく、特に0.5質量%以上であるのが最も好ましい。また、変性ポリオレフィン系樹脂の数平均分子量と上記含有量との乗数に基づいて求められる、変性ポリオレフィン系樹脂の1分子当たりのカルボン酸無水物基としての平均結合数は、1個以上であることが好ましく、1.3個以上がより好ましく、特に1.5個以上であることが最も好ましい。ここで、該平均結合数が1個未満では、ゴム組成物としての架橋形成能が劣り耐熱性の向上効果が不十分となることがある。

20

【0025】

また、上記変性ポリオレフィン系樹脂において、不飽和カルボン酸無水物と不飽和カルボン酸エステルを併用する場合には、本発明の変性ポリオレフィン系樹脂における、不飽和カルボン酸無水物に由来するカルボン酸無水物基数に対する不飽和カルボン酸エステルに由来するカルボン酸エステル基数の質量比は、0.5~20であることが好ましく、0.5~15がより好ましく、特に0.5~10が最も好ましい。該質量比が上記範囲に未満では、ゴム組成物としての架橋解離性が劣り、一方、上記範囲に超過では、ゴム組成物としての架橋形成能が劣ることがある。

30

【0026】

尚、本発明における変性ポリオレフィン系樹脂としては、1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数、及び、カルボン酸無水物基数に対するカルボン酸エステル基数の比率が、上記範囲を満足する限りにおいて、該変性オレフィン系樹脂を未変性ポリオレフィン系樹脂で希釈したものを使用してもよい。

【0027】

次に、本発明の熱可逆架橋性ポリオレフィン系樹脂を得るために混練りする第2の成分(b)分子内に少なくとも2個の水酸基を有する多価アルコール化合物、及び(e)1分子当りの水酸基の平均結合数が1個以上の水酸基含有重合体、について詳細に説明する。

40

【0028】

上記(b)の多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類；1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット等のアルコール化合物；アルビトール、ソルビトール、キシロース、アラビノース、グルコース、ガラクトース、ソルボース、フルクトース、パラチノース、マルトトリオース、マレジットース等の糖類；1,3-ジヒドロキシプロパン、2,2-ジメチル-1,3-ジヒドロキシプロパン、トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、1,1,1-トリメチロールヘキサン、1,1,1-トリメチロールドデカン、2-シクロヘキシル-2-メチロール-1

50

、3 - ジヒドロキシプロパン、2 - ( p - メチルフェニル ) - 2 - メチロール - 1 , 3 - ジヒドロキシプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリン、ヘキサジグリセリン、オクタグリセリン、デカグリセリン等にエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加反応させたポリオキシアルキレン化合物；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノカプリレート、グリセリンモノヘキサノエート、グリセリンモノフェネチルエステル、グリセリンモノプロピオネート、ジグリセリンモノステアレート、ジグリセリンジステアレート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンモノヘキサノエート、ジグリセリンジオクタノエート、テトラグリセリンモノステアレート、テトラグリセリントリステアレート、テトラグリセリントラステアレート、テトラグリセリントリヘキサノエート、テトラグリセリンモノフェネチルエステル、ヘキサグリセリンモノステアレート、ヘキサグリセリンジステアレート、ヘキサグリセリンペンタステアレート、ヘキサグリセリントリオレエート、ヘキサグリセリンモノラウレート、ヘキサグリセリンペンタラウレート、デカグリセリンモノステアレート、デカグリセリンオクタステアレート、デカグリセリンペンタオレエート、デカグリセリンジラウレート、ペンタデカグリセリンジステアレート、ペンタデカグリセリンデカオレエート、オクタデカグリセリントラステアレート等のポリグリセリンアルキルエステル；ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノカプリレート、ソルビタンモノヘキサノエート、ソルビタンモノフェネチルエステル、ソルビタンモノプロピオネート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンテラステアレートなどのソルビタンアルキルエステル等が挙げられる。これらの多価アルコール化合物の融点は、成分 ( a ) の変性ポリオレフィン系樹脂の熱劣化を防止するために、250 以下であることが好ましい。また、これらの多価アルコール化合物は、1 種単独で又は2 種類以上を併用することもできる。

10

20

30

40

50

#### 【0029】

本発明の熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂組成物を得るに当って、成分 ( b ) の上記多価アルコールの使用量は、成分 ( a ) の変性ポリオレフィン樹脂中に含まれる不飽和カルボン酸無水物に由来する単位に対して、該多価アルコール化合物に含まれる水酸基のモル比が0.01 ~ 10の範囲となるのが好ましく、0.05 ~ 5の範囲となるのがより好ましい。このモル比が0.01未満であると、樹脂組成物に架橋構造を効果的な量で導入するには不十分となり、10を超えると、場合によっては成型を行なう際に、加工温度において架橋構造が完全に解離せず、成型が極めて困難となることがあり好ましくない。また、変性ポリオレフィン樹脂中に含まれる不飽和カルボン酸無水物に由来する単位が0.1 ~ 1質量%の範囲である場合には、多価アルコール化合物に含まれる水酸基のモル比は0.1 ~ 5の範囲であることがより好ましい。

#### 【0030】

上記 ( e ) の水酸基含有重合体としては、例えば、エチレン - ( メタ ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル共重合体、( メタ ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチルグラフトポリエチレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体の鹸化物、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン系ポリオール類、エチレン - ヒドロキシエチル ( メタ ) アクリレート共重合体、ポリアルキレンエーテルグリコール類、ポリオキシアルキレンポリオール類、水酸基末端ジエンポリマー及びその水素添加物或いはそのアジペート類、水酸基末端ポリカプロラクトン類等が挙げられる。これらは、数平均分子量が500 ~ 10000であるものが好ましく、800 ~ 8000のものがより好ましい。また、本発明においては、ゴム組成物への柔軟性付与の観点から、結晶化度が30%以下のものが好ましく、具体的には、低分子量ポリオレフィンポリオール類、ポリアルキレンエーテルグリコール類、ポリオキシアルキレンポリオール類、水酸基末端ジエンポリマー及びその水素添加物等が好ましいものとして挙げられる。

#### 【0031】

本発明において、( e ) 成分の上記水酸基含有重合体は、水酸基含有重合体の数平均分子量と水酸基の含有量との乗数に基づいて求められる、水酸基含有重合体1分子当たりの水

酸基の平均結合数が1個以上であることが必須であり、1.5個以上であることが好ましい。1分子当たりの水酸基が1個未満の場合は、樹脂組成物としての架橋形成能が劣ることとなる。

**【0032】**

尚、本発明における(e)成分の水酸基含有重合体としては、1分子当たりの水酸基の平均結合数が上記範囲を満足する限り、水酸基を含有しない重合体で希釈したものであってよい。

**【0033】**

本発明の熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂組成物を得るに当って、(d)成分の変性ポリオレフィン系樹脂と(e)成分の水酸基含有重合体との配合比としては、(d)成分中のカルボン酸無水物基数に対する(e)成分中の水酸基数の比が0.1~5であることが好ましく、0.1~3であることがより好ましい。ここで、カルボン酸無水物基数に対する水酸基数の比が上記範囲未満では、樹脂組成物としての架橋形成能が劣ることがあり、一方、上記範囲超過では、樹脂組成物としての架橋解離性が劣ることがあり、又ブリードアウト性も劣ることがあり、いずれの場合も本発明の効果を得る上で好ましくない。

10

**【0034】**

本発明の熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂組成物における(c)成分としては、カルボキシル基を含む重合体の金属塩又は有機カルボン酸の金属塩が用いられる。これらの金属塩化合物は、変性ポリオレフィン樹脂内に含まれる不飽和カルボン酸無水物に由来する構造単位に含まれるカルボニル基を活性化し、アルコール化合物内の水酸基と上記酸無水物基との架橋結合を促進させる作用がある。

20

**【0035】**

上記の有機カルボン酸の金属塩としては、炭素原子数1~30個の脂肪酸の金属塩、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸などと周期表のIA属、IIA属、IIB属、IIIB属の金属(例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Al等)との塩が挙げられる。

更に具体例を示せば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸アルミニウム、酪酸カリウム、酪酸カルシウム、酪酸亜鉛、オクタン酸ナトリウム、オクタン酸カルシウム、デカン酸カリウム、デカン酸マグネシウム、デカン酸亜鉛、ラウリン酸リチウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸アルミニウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸アルミニウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸ナトリウム等が好適である。

30

40

**【0036】**

また、上記のカルボキシル基を含む重合体の金属塩としては、エチレンとラジカル重合性不飽和カルボン酸のIA属、IIA属、IIB属、IIIB属の金属(例えばLi、Na、K、Mg、Ca、Zn、Al等)塩とを共重合した構造を有するもの、或いはエチレンとラジカル重合性カルボン酸の金属塩と他のラジカル重合性不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体とを多元共重合した構造を有するものが挙げられる。

**【0037】**

更に、ポリエチレン、ポリプロピレン、遊離エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂にラジカル重合性不飽和カルボン酸の金属塩(遊離の不飽和カルボン酸を重合し、その後中和してもよい)をグラフト重合させた構造を有するもの、ポリオレフィ

50

ン系樹脂にラジカル重合性カルボン酸の金属塩と他のラジカル重合性不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体を同時に共グラフト重合した構造を有するものが挙げられる。ここで用いられるラジカル重合性不飽和カルボン酸及びその誘導体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノブチル、(メタ)アクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチルなどが挙げられる。

【0038】

尚、本発明のゴム組成物においては、ゴム成分100質量部に対して、上記熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂の配合量は、0.3~60質量部の範囲にあることが好ましく、該配合量は0.5~50質量部がより好ましく、特に1.0~40質量部が最も好ましい。上記配合量が0.3質量部に満たない場合は、耐熱性や耐クリープ性の向上効果が不十分であることがあり、一方、該配合量が60質量部を越える場合には、混練り作業性及び加硫成型性が悪化し破壊強度及び疲労寿命が低下する恐れがある。

10

【0039】

(ゴム組成物)

本発明に用いるゴム成分としては、タイヤ及び産業用ゴム製品の分野において、従来より公知のゴム配合に用いられる全ての天然ゴム及び各種合成ゴムを挙げることができる。上記天然ゴムとしては、シートゴムでもブロック状ゴムでもよく、RSS#1~#5のいずれをも用いることができる。

20

上記合成ゴムとしても、各種ジエン系合成ゴムやジエン系共重合体ゴム及び特殊ゴムや変性ゴム等の全てを使用できる。具体的には、例えば、ポリブタジエン(BR)、ブタジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体(例えば、SBR、NBRなど)、ブタジエンと他のジエン系化合物との共重合体等のブタジエン系重合体；ポリイソプレン(IR)、イソプレンと芳香族ビニル化合物との共重合体、イソプレンと他のジエン系化合物との共重合体等のイソプレン系重合体；クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム(X-IIR)；エチレン-プロピレン系共重合体ゴム(EPM)、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合体ゴム(EPDM)、及びこれらの任意のブレンド物が挙げられる。

30

【0040】

また本発明のゴム組成物には、前述した熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂に加えて、補強材ないし充填材としてカーボンブラックを配合することが好ましい。ゴム成分100質量部に対して、通常20~80質量部程度のカーボンブラックを配合することにより、破壊強度や耐摩耗性及びモジュラス等を更に向上できる。尚、該カーボンブラックの配合量は、上記効果を高める為に、30~70質量部の範囲がより好ましく、特に40~60質量部のカーボンを配合することが最も好ましい。該配合量が20質量部に満たないと、向上効果が不足することがあり、一方、80質量部を越えて配合すると、ヒステリシス或いは発熱特性の悪化を招くことがある。

【0041】

配合するカーボンブラックとしては特に制限はなく、具体的には例えば、N110(SAF)、N115、N120、N121、N125、N134、N135、S212、N220(ISAF-HM)、N231(ISAF-LM)、N234、N293、N299、S315、N326(ISAF-LS)、N330(HAF)、N335、N339、N343、N347(HAF-HS)、N351、N356、N358、N375、N539、N550(FEF)、N582、N630、N642、N650、N660(GPF)、N683(APF)、N754、N762(SRF-LM)、N765、N772、N774(SRF-HM)、N787、N907、N908、N990(MT)、N991(MT)カーボン等が挙げられる。ここで、括弧内の記号は、従来からのカーボンブラックの慣用分類名を示す。上記のカーボンブラックは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。

40

50

## 【0042】

また本発明のゴム組成物には、補強材ないし充填材としてシリカを配合することもできる。該シリカとしては特に制限はなく、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられ、これらの中でも耐破壊特性の改良効果、ウェットグリップ性及び低転がり抵抗の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。

シリカを充填材として用いた場合、補強性を更に向上させる為に、配合時にシランカップリング剤を併用することが好ましく、該シランカップリング剤としては、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド等が挙げられる。また、アルミナ類や炭酸カルシウム、クレー等の無機充填剤等を用いることもできる。

10

## 【0043】

更に、本発明のゴム組成物には、加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、粘着賦与剤等を添加してもよい。

上記加硫剤としては、硫黄、硫黄含有化合物等が挙げられ、その配合量はゴム成分100質量部に対して硫黄分として0.1質量部～8質量部が好ましく、更に好ましくは0.5質量部から5質量部である。

## 【0044】

上記加硫促進剤としては、特に限定されるものではないが、好ましいものとして、ベンゾチアゾール類、ベンゾチアゾリルスルフェンアミド類、ベンゾチアゾリルスルフェンイミド類に属する加硫促進剤として、ジベンゾチアジルジスルフィド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、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、N-tert-ブチル-ジ（2-ベンゾチアゾチアゾリルスルフェン）イミド、ビス（4-メチルベンゾチアゾリル-2）-ジスルフィド等；ジチオリン酸亜鉛類に属する加硫促進剤として、O,O'-ジイソプロピルジチオリン酸亜鉛、O,O'-ジ-n-ブチルジチオリン酸亜鉛、O,O'-ジ-イソブチルジチオリン酸亜鉛等；チウラム類に属する加硫促進剤として、テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラキス（2-エチルヘキシル）チウラムジスルフィド等；ジチオリン酸ポリスルフィド類に属する加硫促進剤として、ビス（O,O'-ジ-イソプロピルチオホスホリル）ジスルフィド、ビス（O,O'-ジ-イソブチルチオホスホリル）ジスルフィド等；ジチオカルバミン酸亜鉛類に属する加硫促進剤として、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛等が挙げられる。

20

その使用量は、主に必要とされるゴムの加硫速度に適合する様に決定され、一般的にゴム成分100質量部に対して0.1質量部～7質量部が好ましく、更に好ましくは0.5質量部から5質量部である。

30

## 【0045】

上記プロセス油としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系オイル等が挙げられ、引張強度や耐摩耗性の向上を重視する用途には芳香族系が、ヒステリシスロスや低温特性の向上を重視する用途にはナフテン系又はパラフィン系が用いられる。その使用量は、ゴム成分100質量部に対して0質量部から100質量部が好ましく、100質量部を越えると加硫ゴムの引張強度や低発熱性が悪化させる傾向がある。

40

本発明のゴム組成物には、これら以外にもゴム工業分野で通常使用されている酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、パラフィンワックス類、その他の添加剤を適宜に配合することができる。

## 【0046】

（製造方法及び用途）

本発明のゴム組成物の製造方法は、基本的に、（1）前記（a）成分と（b）成分及び（c）成分、或いは前記（d）成分と（e）成分を混練りして熱可逆架橋性のポリオレフィ

50

ン系樹脂組成物を作製する工程、(2) ゴム成分中に該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を微分散させる工程、及び(3) 該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を架橋させる工程、を必要な要件として含むことを特徴とする。これらに加えて、目的とする製品特性及び製造上の必要性ないし利便性等に応じて、素練り工程、ノンプロ練り工程、プロ練り工程、熱入れ工程、圧延工程、押出し工程、裁断工程、成型工程、加硫工程、仕上げ工程、塗装工程、検査工程等を含むことができる。上記の各工程は、1ステージであっても多段ステージであってもよく、また複数回を経てもよい。

#### 【0047】

本発明の上記製造方法としては、上記(2)のゴム成分中に熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を微分散させる工程において、特に、熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂の融点ないし軟化点以上の温度で混練することが、該熱可逆架橋性ポリオレフィン系樹脂をゴム配合成分からなるマトリックス中に均一に且つ微細に分散させる上で、重要且つ好ましい要件である。更に、上記の混練温度は、熱可逆架橋性ポリオレフィン系樹脂の融点ないし軟化点より5以上であることが好ましく、出来れば10以上であることがより好ましい。上記(2)工程の混練温度が熱可逆架橋性ポリオレフィン系樹脂の融点ないし軟化点よりも低い状態で混練された場合には、該熱可逆架橋性ポリオレフィン系樹脂の粘度が高く、この為に該ポリオレフィン系樹脂の分散性及びゴム成分との親和性が十分でなく、その結果、製品としてのゴム組成物の機械的性能や外観品質等の低下を招くことがある。尚、ゴム組成物を製造する際に、複数の段階に分けて混練する場合には、最終段階より前であって、少なくとも1つの段階において、混練時のゴム組成物の最高温度が配合した熱可逆架橋性ポリオレフィン系樹脂の融点ないし軟化点より高く、好ましくは5以上、より好ましくは10以上であることが望ましい。

10

20

#### 【0048】

また、上記(1)の(a)成分と(b)成分及び(c)成分、或いは(d)成分と(e)成分を混練りして熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂組成物を作製する工程後に、該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂の架橋が始まる前に、速やかに上記(2)のゴム成分中に該熱可逆架橋性ポリオレフィン系樹脂を微分散させる工程に移行し、その後前記(3)の架橋工程を行う製造方法も好ましい。この方法に依れば、工程(1)と工程(2)の間における熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂の架橋形成と、工程(2)における架橋消滅が不要になり、工程(2)の微分散に要するエネルギー及び作業時間が大幅に低減されるので経済効率が向上する。

30

#### 【0049】

尚、上記(3)の該熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂を架橋させる工程は、所望の製品性能や製造適性等に応じて適宜に選択した時期に行うことができる。即ち、上記(1)と(2)の工程後に上記(3)の架橋工程を行なってもよく、上記(1)と(2)に続きゴム組成物を加硫する工程を行なった後でもよく、又、上記(1)と(2)と加硫工程に続く後工程を行なった後に上記(3)の架橋工程を行なってもよい。

本発明のゴム組成物をシール材やパッキング材として用いる場合には、上記(1)と(2)の工程後に架橋を生じさせるのが好ましく、またタイヤやベルト及び防振ゴム等の様に加硫製品として用いる場合には、加硫工程の後或いは加硫工程の後に続く工程後に架橋を生じさせるのが好ましい。

40

#### 【0050】

次に、本発明の熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂組成物及びゴム組成物を具体的に製造する装置及び方法につき説明する。

前記(a)又は(d)成分の変性したポリオレフィン系樹脂と、前記(b)又は(e)成分の水酸基を有するアルコール化合物、場合により前記(c)成分の金属塩を混練りするには、各成分及び必要に応じて酸化防止剤等の任意成分を加えて、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等により均一に予備混合した後、一軸又は多軸押出機やロールミル、パンバリーミキサー、ニーダー、ブラレンダー等により熔融混練する方法、或いは、一軸又は多軸押出機を用い、(a)又は(d)成分或いは更に他の任意成分を

50

加えて押出機入口より供給し、(b)又は(e)成分場合により(c)成分或いは他の任意成分を加えて押出機の途中から供給して溶融混練する方法、等により作製することができる。

#### 【0051】

また、ゴム成分に熱可逆架橋性ポリオレフィン系樹脂、及びカーボン等の他の配合成分を混練する方法としては、ヘンシェルミキサーやタンブラーの様な混合機を用いてドライブレンドしてもよく、バンパリーミキサーやニーダー及び押出機或いはロールミルの様な混練り機を用いて混練りする方法が挙げられる。この際、予めドライブレンドし、得られた混合物を溶融混練りすることによって均一なゴム配合組成物を得ることができる。また、本発明のゴム組成物の成型の際に各成分を溶融混合することもできる。即ち、各成分をペレット或いは粉体の状態で混合(ドライブレンド)し、成型製品等の製造の段階を利用して、押出機や圧延カレンダー及び射出成形機内で溶融混合することもできる。

10

#### 【0052】

本発明のゴム組成物は、溶融混練された後に成型される場合があるが、この成型加工中には架橋構造は形成されない。ゴム組成物がペレットやシート、フィルム或いは射出成型による各種製品に加工された後、冷却し固化する過程において、架橋構造が形成され凝集力が高まり機械的強度が向上する。また、一旦架橋構造を形成しても、溶融することによりこの架橋結合を解離して流動成型性を回復し、新たに成型した後の冷却固化の過程で再び架橋構造が形成され高強度の製品が得られる。即ち、本発明のゴム組成物は、加硫前であれば、リサイクル使用が可能である。

20

#### 【0053】

具体的な加工条件の例を示せば、押出機及びダイ温度を、熱可逆架橋性ポリオレフィン系樹脂の融解ないし軟化温度以上となるように設定することにより、熱可逆架橋性樹脂組成物の架橋が解離し、溶融成型が可能となる。そして冷却固化時には速やかに架橋形成が進行し、架橋構造が導入されたゴム組成物の成型体となり、硬度や強度が向上し、種々の用途に利用可能な成型製品を得ることができる。この様な成型製品としては、例えば、フィルム、シート、ブロー成型品、射出成型品、ラミネート成型品等として各種包装材、容器、機械部品、日用品等として利用することができる。また、耐環境応力亀裂性や機械的強度などを向上させる補強材として使用することもできる。

#### 【0054】

また、本発明のゴム組成物は、ロールなどの開放式混練機やバンパリーミキサーなどの密閉式混練機等の混練り機械を用いて混練りすることによって得られ、成型加工後に加硫を行ない、各種ゴム成型製品に適用可能である。この様な加硫成型製品としては、例えば、タイヤのトレッドゴム、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用部材を始め、防振ゴム、防舷材、ベルト、ホースその他の工業品等の用途に用いることができる。このタイヤに充填する気体としては、空気、又は窒素などの不活性なガスが挙げられる。

30

#### 【0055】

更に、本発明のゴム組成物は、その組成と物性を活用して種々の用途に用いられる。また、加硫したゴム組成物の成型製品としても、未加硫状態でのゴム組成物としても使用できる。それらの数例を示すと、例えば、ホットメルト接着剤、シーリング剤、シーラント等に好適に用いられるゴム組成物；、ゴム弾性を持つことから、種々の加硫ゴム用途に利用することができるゴム成型製品；コンベヤベルト、Vベルト等のベルト；高圧ホース、自動車ホース等のホース；遮水シート、免震ゴム支承、ゴム継手、シールパッキン、ラバーフェンス等の土木建築用資材；ゴム製のブイ、防舷材等の海洋関連品；防音マット、空気バネ、制振ゴム等の防振ゴム；各種ローラー；駐車場ゴムシート等の各種シートが挙げられる。

40

#### 【0056】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定さ

50

れるものではない。尚、本実施例中の「部数」は「質量部」を表す。

【0057】

(熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂)

本実施例で用いた熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂は、下記に示す仕様(スペック)の物である。ここで、変性ポリオレフィンの組成は、赤外線吸収スペクトルにより求めた値である。

[熱可逆架橋性樹脂(A)]

変性ポリオレフィンとして、直鎖状ポリエチレン(三菱化学(株)製の商品名「UF340」)に無水マレイン酸を溶融グラフトさせたものを使用した。この変性樹脂のMFR(JIS-K7210準拠、温度190、荷重2.16kgf)は3.5g/10分、無水マレイン酸に由来する部位の含有量は0.6質量%であった。 10

上記の変性ポリオレフィン98.9体積%、トリメチロールプロパン(TMP)0.4体積%、酸化防止剤(2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン)0.5体積%、及びステアリン酸ナトリウム0.2体積%をタンブラーでドライブレンドした後、30mmの2軸押出機を用いて225で溶融混練した。この樹脂組成物のMFR(同上の条件)は3.3g/10分であった。

【0058】

[熱可逆架橋性樹脂(B)]

変性ポリオレフィンとして、高密度ポリエチレン(三菱化学(株)製の商品名「HJ560」)に無水マレイン酸を溶融グラフトさせたものを使用した。この変性樹脂のMFR(JIS-K7210準拠、温度190、荷重2.16kgf)は0.6g/10分、無水マレイン酸に由来する部位の含有量は1.0質量%であった。 20

上記の変性ポリオレフィン96.5体積%、1,10-デカンジオール(1,10DEC)1.0体積%、酸化防止剤(2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン)0.5体積%、及びステアリン酸カルシウム2.0体積%をタンブラーでドライブレンドした後、30mmの2軸押出機を用いて225で溶融混練した。この樹脂組成物のMFR(同上の条件)は0.4g/10分であった。

【0059】

[熱可逆架橋性樹脂(C)]

変性ポリオレフィンとして、低密度ポリエチレン(三菱化学(株)製の商品名「HE30」)に無水マレイン酸を溶融グラフトさせたものを使用した。この変性樹脂のMFR(JIS-K7210準拠、温度190、荷重2.16kgf)は8.0g/10分、無水マレイン酸に由来する部位の含有量は0.4質量%であった。 30

上記の変性ポリオレフィン96.5体積%、1,10-デカンジオール(1,10DEC)1.0体積%、酸化防止剤(2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン)0.5体積%、及びステアリン酸カルシウム2.0体積%をタンブラーでドライブレンドした後、30mmの2軸押出機を用いて225で溶融混練した。この樹脂組成物のMFR(同上の条件)は8.5g/10分であった。

【0060】

[熱可逆架橋性樹脂(D)]

変性ポリオレフィンとして、エチレン-無水マレイン酸-エチルアクリレートからなる3元共重合体を使用した。この変性樹脂のMFR(JIS-K7210準拠、温度190、荷重2.16kgf)は16g/10分、無水マレイン酸とメチルアクリレートに由来する部位の含有量はそれぞれ2.5質量%及び7.3質量%であった。 40

上記の変性ポリオレフィン85質量%と水酸基含有水添ポリブタジエン(平均分子量2000、水酸基の平均結合数1.7)14.5質量%と酸化防止剤(2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン)0.5質量%を、プラベンダープラスチック(東洋精機(株)製)により、温度180、回転数50rpmで10分間溶融混練した。この樹脂組成物のMFR(同上の条件)は14g/10分であった。

【0061】

〔熱可逆架橋性樹脂（E）〕

変性ポリオレフィンとして、エチレン - 無水マレイン酸 - エチルアクリレートからなる三元共重合体を使用した。この変性樹脂のMFR（JIS - K 7210 準拠、温度190、荷重2.16 kgf）は11.0 g / 10分、無水マレイン酸とメチルアクリレートに由来する部位の含有量はそれぞれ2.5質量%及び12.5質量%であった。

上記の変性ポリオレフィン85質量%と低分子量ポリオレフィンポリオール（数平均分子量2000、水酸基含有重合体1分子当たりの水酸基の平均結合数1.7個）14.5質量%と酸化防止剤（2,5 - ジ - t - ブチルヒドロキノン）0.5質量%を、ブラベンダープラストミル（東洋精機（株）製）により、温度180、回転数50 rpmで10分間溶融混練した。この樹脂組成物のMFR（同上の条件）は14 g / 10分であった。

10

【0062】

比較例としては、ポリオレフィン系樹脂を用いなかったもの、及び下記のポリオレフィン系樹脂を使用した。

（F）... ..高密度ポリエチレン（三菱化学（株）製の商品名「HJ560」）

（G）... ..エチレン - 無水マレイン酸（2.5質量%） - エチルアクリレート（12.5質量%）の三元共重合体、MFR（JIS - K 7210 準拠、温度190、荷重2.16 kgf）は11.0 g / 10分。

【0063】

上記の熱可逆架橋性のポリオレフィン系樹脂組成物を使用して、下記の表1に示す配合処方に従って、実施例1～5及び比較例1～3のゴム組成物を調製し、250 mLのラボプラストミル（（株）東洋精機製作所製）及び3インチロールを用いて混練を行った。上記の混練は2つのステージからなり、第1ステージでは加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等の高温でゴム成分の架橋に大きな影響を与える配合剤以外の成分及びゴムとカーボンプラック、変性ポリオレフィン樹脂を添加した。その後、第2ステージで、第1ステージにおいて添加しなかった配合剤を添加し、第1ステージより低い温度にて混練した。

20

【0064】

次いで、上記で得られたゴム組成物を加硫し、各種の評価試験を下記の方法に従って行い、その結果を表2に示した。ここで、上記の加硫条件は温度145で、加硫反応によるトルクの上昇が最高値の90%に達するまでの時間（ $t_{90}$ ）の1.5倍に当る加硫時間で加硫した。

30

（1）硬度の測定

JIS K 6301（1995）に準拠して、室温（25）におけるスプリング式硬度計（A型）で測定した。

（2）引張り試験

JIS K 6301（1995）に準拠して、室温（25）において、ダンベル3号の打抜きサンプルを用いて引張り試験を行い、破壊強度（MPa）及び破断伸び（%）を測定した。

【0065】

（3）永久歪みの測定

ダンベル3号の打抜きサンプルを、室温（25）において、毎秒12.5%の歪み速度で引っ張り、歪400%まで伸張させた後、負荷を除去して室温にて放置して24時間後の試験サンプルの長さを測定し、永久歪み（%）を算出した。この永久歪み値の逆数を、比較例1における値を100として指数で表示した。この指数の値が大きい程、永久歪みが小さく好ましいことを意味する。

40

永久歪み（%） = （負荷除去後の長さ / 元のサンプル長さ） × 100

（4）損失正接（tan）

（米国）レオメトリックス社製の動的スペクトロメーターを使用して、室温（25）及び高温（100）において、動的剪断歪み（振幅1.0%、周波数15 Hz）を与えて損失正接（tan）を測定し、この損失正接（tan）値の逆数を比較例1における値を100として指数で表示した。この数値が大きい程、ヒステリシロスが小さく低発

50

熱性であることを意味する。

【 0 0 6 6 】

【 表 1 】

配 合 成 分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
天然ゴム(RSS#3)	100	100	100	100	100	100	100	100
熱可逆架橋性樹脂組成物	A/10	B/10	C/10	D/10	E/10		F/10	G/10
カーボンブラック(N330)	50	50	50	50	50	50	50	50
芳香族オイル	3	3	3	3	3	3	3	3
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤(ノクラック6C)*	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤(ノクセラ-DPG)*	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤(ノクセラ-DM)*	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

\* ) 大内新興化学工業(株)製

【 0 0 6 7 】

【 表 2 】

10

20

30

40

試験評価	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
硬度(室温)	68	70	67	62	63	64	67	60
引張り強度(MPa) 室温	28.9	29.4	28.9	27.0	27.5	28.4	27.8	26.0
切断伸び(%) 室温	510	515	510	510	505	490	510	520
永久歪(指数) 室温	96	95	98	93	94	100	92	90
tan $\delta$ (指数) 室温	102	101	101	103	102	100	101	102
tan $\delta$ (指数) 高温(100°C)	106	105	107	99	98	100	96	94

10

20

30

40

## 【0068】

上記の表2の結果を、変性ポリオレフィン系樹脂として、(1)ポリエチレンを骨格とする実施例1~3と比較例2の比較、及び(2)エチレン系の3元共重合体を骨格とする実施例4~5と比較例3の比較、に分けて考察する。

(1)本願発明に従う実施例1~3のゴム組成物は、比較例2のものに比べて、硬度や破壊強度、破断伸び、永久歪、及び低発熱性(tan $\delta$ )等の物性において優れたゴム組成物であることが分かった。また、

(2)本願発明に従う実施例4~5のゴム組成物は、比較例3に比べて、硬度や破壊強度、永久歪、及び低発熱性(tan $\delta$ )等の物性において優れたゴム組成物であることが分かった。

50

尚、本発明の実施例 1 ~ 5 のゴム組成物は、配合物の混練作業性や加硫成型性において何らの支障及び不具合等は認められなかった。

【 0 0 6 9 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明に依れば、混練作業性及び破壊物性等を損なうことなく、低発熱性で耐熱性、耐クリープ性、高モジュラス、高破壊強度等を総て満足し得るゴム組成物及びその製造方法を提供することができる。更に、タイヤ及び防振ゴム、ベルト、ホース、シール材、パッキング材等に好適な、耐熱性及び耐熱クリープ性等に優れたゴム組成物を提供できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 小林 米次

東京都小平市小川東町3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン技術センター内

Fターム(参考) 4J002 AC001 AC021 AC031 AC061 AC071 AC081 AC091 AC103 BB062 BB072  
BB073 BB082 BB092 BB102 BB112 BB151 BB162 BB181 BB212 BB223  
BB233 BB241 BE023 BG073 BN052 CF183 CH023 EC046 EC056 EG027  
EG037 EG047 EH056 EL016 FD010 FD150 GJ01 GJ02 GL00 GM00  
GM01 GN01