

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-532767

(P2016-532767A)

(43) 公表日 平成28年10月20日 (2016. 10. 20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 21/00 (2006.01)	CO8L 21/00	4 F 0 7 1
CO8L 61/10 (2006.01)	CO8L 61/10	4 J 0 0 2
CO8K 3/16 (2006.01)	CO8K 3/16	
CO8K 3/34 (2006.01)	CO8K 3/34	
CO8K 5/23 (2006.01)	CO8K 5/23	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-543412 (P2016-543412)	(71) 出願人	511242409
(86) (22) 出願日	平成26年9月19日 (2014. 9. 19)		アランセオ・ネザーランズ・ペー・フェー
(85) 翻訳文提出日	平成28年3月22日 (2016. 3. 22)		オランダ・NL-6167・エルデー・ヘ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/070001		レーン・ウルモンデルバーン・24
(87) 国際公開番号	W02015/040163	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成27年3月26日 (2015. 3. 26)		弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	13185138.8	(74) 代理人	100110364
(32) 優先日	平成25年9月19日 (2013. 9. 19)		弁理士 実広 信哉
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		(72) 発明者	フィリップ・ハフ
			オランダ・NL-6127・アーヘー・グ
			レーフェンビヒト・デイク・13
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 低フォギング物品用の加硫可能なゴム組成物

(57) 【要約】

a) 少なくとも10 MUの125℃)でのMooney粘度 (ML 1+4) を有する弾性ポリマーと、b) フェノールホルムアルデヒド樹脂架橋剤と、c) 活性化剤パッケージと、d) VOC吸収剤と、e) 10 MU未満の125℃)でのMooney粘度 (ML 1+4) を有する弾性ポリマーとを含む加硫可能な組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 少なくとも 10 MU の 125℃) での Mooney 粘度 (ML 1 + 4) を有する弾性ポリマーと、
b) フェノールホルムアルデヒド樹脂架橋剤と、
c) 活性化剤パッケージと、
d) VOC 吸収剤と、
e) 10 MU 未満の 125℃) での Mooney 粘度 (ML 1 + 4) を有する弾性ポリマーと
を含む加硫可能な組成物。

10

【請求項 2】

前記弾性ポリマー a) が、NR、IR、SBR、BR、NBR、XNBR、IIR、0.1~10 重量%の臭素含有量の臭素化イソブチレン-イソプレンコポリマー (BIIR)、0.1~10 重量%の塩素含有量の塩素化イソブチレン-イソプレンコポリマー (CIIR)、HNBR、SIBR、SNBR、XNBR、EPDM、CM および CSM からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 3】

前記弾性ポリマー a) が、10~120、特に 20~90、好ましくは 20~50 MU の範囲の 125℃) での Mooney 粘度 (ML 1 + 4) を有する、請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載の加硫可能なゴム組成物。

20

【請求項 4】

前記弾性ポリマー a) が、1,1-ジ置換または 1,1,2-トリ置換炭素-炭素二重結合を含む、請求項 1~3 のいずれか一項に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 5】

前記フェノールホルムアルデヒド樹脂架橋剤がハロゲン化されていることを特徴とする、請求項 1~4 のいずれか一項に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 6】

前記活性化剤パッケージ c) が、金属ハロゲン化物および/またはハロゲン化有機化合物を含むことを特徴とする、請求項 1~5 のいずれか一項に記載の加硫可能なゴム組成物。

30

【請求項 7】

前記 VOC 吸収剤 d) がゼオライトを含むことを特徴とする請求項 1~6 のいずれか一項に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 8】

前記弾性ポリマー e) が、ポリブタジエン、ポリイソブテン、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンコポリマー (EPM)、エチレンプロピレンジエンコポリマー (EPDM)、ブチルゴムおよび天然または合成ポリイソプレンからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1~7 のいずれか一項に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 9】

前記弾性ポリマー e) が、8 MU 未満、特に 5 MU 未満の 125℃) での Mooney 粘度 (ML 1 + 4) を有することを特徴とする、請求項 1~8 のいずれか一項に記載の加硫可能なゴム組成物。

40

【請求項 10】

加硫可能なゴム組成物が、化合物 a) の高分子エラストマーの 100 部当たり 1 部未満、特に 0.1 未満、好ましくは 100 当たり 0.01 未満のアゾジカルボンアミド (ADCA) を含有することを特徴とする、請求項 1~9 のいずれか一項に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 11】

少なくとも加工助剤、充填材、化合物 e) の高分子エラストマー以外の柔軟剤、成分 b) 以外の他の架橋剤、安定剤、さらなるポリマー、もしくは他の補助剤またはそれらの組

50

み合わせをさらに含む請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 1 2】

ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリルポリマー、ポリ塩化ビニル、エチレンー酢酸ビニルコポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリアミト、ポリエステル、塩素化ポリエチレン、ウレタンポリマー、スチレンポリマー、シリコーンポリマー、およびエポキシ樹脂からなる群から選択される前記上記弾性ポリマー a) および e) 以外のポリマーをさらに含む請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の前記加硫可能なゴム組成物を造形する工程と、造形ゴム組成物を加硫する工程とを含む加硫品の製造方法。

10

【請求項 1 4】

前記造形ゴム組成物が、押出、カレンダー掛け、圧縮成形、トランスファー成形、トランスファー成形、射出成形またはそれらの組み合わせによって調製されることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 3 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の方法によって製造される加硫品。

【請求項 1 6】

重量測定 D I N 7 5 2 0 1 B に従って測定される、8 0 m m の直径を有する円形試験片に関して測定される 1 0 m g 未満、特に 7 m g 未満、好ましくは 5 m g 未満のフォギングを示す、請求項 1 5 に記載の加硫品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、加硫可能なゴム組成物、加硫品の製造方法およびそのような得られた加硫品に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

用語「フォギング」は本明細書で用いるところでは、プラスチックまたはエラストマー成分からの低分子量の、揮発性有機物質の蒸発／昇華、およびそれに続くより冷たい隣接面上への、より具体的には、前記揮発性有機物質の凝縮が、窓およびライトカバーなどの透明なバリアの表面上へフィルムとして生じ、透明性の低下を引き起こし、それによって透明なバリアの機能的有効性を損なう場所への凝縮／沈着を記載するために用いられる。この現象は、自動車工業内では周知であり、そこでは、プラスチックおよびエラストマーベースの製品の両方が、客室のおよびランプカバーの裏側の囲まれたおよび閉じ込められた空間内に一般に見いだされる。これらの例では、フォギングは、車両窓の内面上に見苦しい油状フィルムとしてかまたは自動車ランプからの光透過の低下として一般に分かる。自動車ヘッドライトの場合、そのようなフォギングは、ドライバーおよび乗客にとって安全性に関わりを持ち得よう。

30

【0 0 0 3】

低分子量の、揮発性有機物質の凝縮によって引き起こされるフォギングは、窓の内面上へ空気からの水分の凝縮によって引き起こされるフォギングと混同されるべきではなく、そのフォギングは、周囲条件が許す場合には水分が再び蒸発することができるからである。

40

【0 0 0 4】

フォギングのリスクを最小限にするための一般的なゴム配合慣行を記載する情報はほんの少し公表されているにすぎないが、ゴム調合物設計の技術分野で秀でた技術者は、この影響を低減するために講じることができる配合対策を知っているであろう。そのような対策には、高分子量鉱油の使用、低芳香族含有量を有する可塑剤の使用、または液体ポリブタジエンもしくはポリイソプレンなどの高分子可塑剤での鉱油可塑剤の部分／完全置き換えが含まれる。すべての可塑剤の全面撤廃は、さらなる選択肢ではあるが、処理困難さを

50

もたらし得るか、またはある種の低硬度用途向けには禁止さえされ得る。より高レベルの芳香族アミンを含有するある種のカーボンブラックはまた、回避されるべきであり、しかし一方、滑石などのプレート構造の無機充填材の使用は、揮発性物質の放出に対するバリアとして働くことによって有益であり得る。一般に、低分子量を有するいかなる添加剤もフォギングを引き起こす可能性を有し、それ故低レベルで使用されるか、またはより好ましくは回避されるべきである。そのような原料の例としては、多くの加工助剤、ワックス、安定剤、酸化防止剤、ステアレートおよびステアリン酸が挙げられる。

【0005】

未反応（残存）硫黄加硫促進剤および過酸化物ならびにそれらの分解生成物の両方がまた、フォギングの一因となり得るし、十分な硬化時間の使用を必要とし、好ましくはそれに、硬化生成物からいかなる有機揮発性物質も蒸発させるための好適なポスト硬化が続く。

10

【0006】

（特許文献1）は、過酸化物および特有のオレフィンコポリマーと、1つもしくは複数の酸無水物および／または酸基のさらなる添加との組み合わせの使用が、対照配合物と比較されるときにフォギングの低減を示す方法を記載している。

【0007】

（特許文献2）は、亜鉛系発泡助剤を使用し、それによって揮発性であることが知られ、それ故フィギングを引き起こし得る尿素発泡助剤の使用を回避して、EPDMスポンジ中のアゾジカルボンアミド（ADCA）発泡剤の分解温度を低下させる方法を記載している。硫黄硬化が好ましいが、この特許は、過酸化物およびアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂などの他の硬化系選択肢をリストアップしている。しかし、発泡剤の選択は、その異なる分解生成物のためにより少ないフォギングを与え得るが、それは、依然として大量の通常のプロセス油を必要とする。

20

【0008】

臭気防止剤および揮発性有機成分（VOC）の吸収剤としてのゼオライトの利益は、十分に文書化されている。例は、ゼオライトが材料匂いを低減するためにポリプロピレン系組成物に添加されている、（特許文献3）に見いだすことができる。

【0009】

（特許文献4）はさらに、ゼオライトを含有し、そしてVOC放出、とりわけホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド放出が低減したプロピレンポリマー組成物を記載している。

30

【0010】

ゴムおよびプラスチック組成物でのゼオライトのさらなる使用は、ゴムまたはプラスチック製品周りの環境からの水分、VOCおよび臭気を吸収し、それによって隣接構成要素から発する匂いおよび潜在的なフォギングを抑制するために行われる。

【0011】

（特許文献5）は、ポリマー重量の1～2倍の添加レベルで、少なくとも250メッシュの粒径の破碎ゼオライトを含有する硫黄および過酸化物硬化組成物、または熱可塑性ゴムを記載しており、ここで、その組成物は、臭気吸収靴ライナーを製造するために使用される。ゼオライトの使用が水分およびVOCを低減するための添加剤として記載されている場合のさらなる例は、断熱ガラスユニットの用途向けである。

40

【0012】

（特許文献6）は、解重合ブチルゴムが吸収材料用のキャリアとして使用され、20～50重量%のレベルで加えられる吸収剤含有非硬化組成物を記載しており、その組成物のゼオライトは吸湿剤としてリストアップされている。この非硬化シーラントは、窓ユニットにおけるガラス窓枠間の空間を乾燥させるために役立つ。類似のテーマに沿って、（特許文献7）は、断熱ガラスユニット用のシールおよび／またはスペーサーとして使用するための10～70部の合成ゼオライト吸湿剤を好ましくは含有する熱可塑性エラストマー加硫物を記載している。

50

【0013】

硫黄硬化または有機過酸化物硬化剤用の硬化促進剤の分解によって形成されるVOCを捕捉するという目的での硬化性ゴム組成物中の添加剤としてのゼオライトの使用例もまた見いだすことができる。(特許文献8)は、ゴムローラーが硫黄架橋によって製造される場合に形成されるVOCの含有量を最小限にする、ゴムローラーの製造用のゴム組成物を記載している。有機過酸化物が1つの潜在的な硬化系としてリストアップされているが、記載されているその発明および与えられている実施例は、加速硫黄硬化の使用のみに焦点を合わせている。硬化プロセス中に発生したVOCの除去は、酸無水物およびゼオライトの少なくとも1つの成分の包含によって達成される。使用されるゼオライトは、約1~50 μmの平均粒径を有し、ベースゴムの100部を基準として5~30重量部のレベルでゴム組成物に好ましくは添加される。

10

【0014】

(特許文献9)は、硬化の速度および最終架橋密度の両方を高めるためのフェノールホルムアルデヒド硬化系を含む硬化性ゴム組成物への活性ゼオライトの添加を記載している。

【0015】

放出VOCの低減およびフォギングを引き起こすより低い能力に関する硫黄および過酸化物硬化ゴム組成物へのゼオライトの包含に起因する改善の記載にもかかわらず、本出願の発明者らによって実施された開発作業は、ゼオライトが、DIN 75201Bによって記載される標準に従って測定されるときに硫黄および過酸化物硬化固体ゴム組成物の重量測定フォギングに測定可能な改善を実際に与えるが、かなりのフォギングが依然として起こることを示している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】国際公開第01/18074号パンフレット

【特許文献2】特開2001-151923号公報

【特許文献3】中国特許第102382363号明細書

【特許文献4】特開2010-150417号公報

【特許文献5】米国特許出願公開第20050014854号明細書

30

【特許文献6】国際公開第97/49779号パンフレット

【特許文献7】米国特許第6,491,992 B1号明細書

【特許文献8】米国特許第7,687,559 B2号明細書

【特許文献9】欧州特許出願公開第2,441,798 A1号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

したがって、硫黄硬化系か過酸化物硬化系かのどちらかで硬化させられるゴム組成物でのゼオライトの使用によって達成できるよりもフォギングを引き起こす著しく低い能力を示す硬化性固体ゴム組成物の開発が必要とされている。

40

【0018】

本発明の目的はそれ故、加硫されてしまった後にフォギングを引き起こす非常に低い能力を有する新規な加硫可能なゴム組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

この目的は、

a) 少なくとも10MUのMooney粘度(ML 1+4, 125℃)を有する弾性ポリマーと、

b) フェノールホルムアルデヒド樹脂架橋剤と、

c) 活性化剤パッケージと、

50

d) VOC 吸収剤と、

e) 10 MU 未満の Mooney 粘度 (ML 1 + 4, 125 °C) を有する弾性ポリマーと

を含む加硫可能な組成物を提供することによって達成される。

【0020】

意外にも、本発明による加硫ゴム組成物は、硫黄硬化系か過氧化物硬化系かのどちらかを用いて類似の組成物と比較されるときに、DIN 75201 に従った重量測定フォギング測定によって示されるように改善されたフォギング結果を提供した。

【発明を実施するための形態】

【0021】

成分 a) : 弾性ポリマー

本発明による成分 a) の弾性ポリマーは好ましくは、DIN/ISO 1629 によれば R ゴムと称される二重結合含有ゴムを含有する。これらのゴムは、主鎖に二重結合を有し、そして不飽和主鎖に加えて側鎖にも二重結合を含有してもよい。

【0022】

それらには、たとえば：天然ゴム (NR)、ポリイソプレンゴム (IR)、スチレンーブタジエンゴム (SBR)、ポリブタジエンゴム (BR)、ニトリルゴム (NBR)、カルボキシ化ニトリルゴム (XNBR)、ブチルゴム (IIR)、0.1 ~ 10 重量%の臭素含有量の臭素化イソブチレンーイソプレンコポリマー (BIIR)、0.1 ~ 10 重量%の塩素含有量の塩素化イソブチレンーイソプレンコポリマー (CIIR)、水素化もしくは部分水素化ニトリルゴム (HNBR)、スチレンーブタジエンーアクリロニトリルゴム (SNBR)、スチレンーイソブレンーブタジエンゴム (SIBR) およびポリクロロプレン (CR) が含まれる。

【0023】

成分 a) の弾性ポリマーはまた、ISO 1629 によれば M ゴムと称され、そして飽和の主鎖に加えて側鎖に二重結合を含有してもよい、飽和の主鎖を含むゴムを含むと理解されるべきである。これらには、たとえばエチレンプロピレンゴム EPDM、塩素化ポリエチレン CM、フルオロエラストマー (FKM)、特にフッ化ビニリデン (VDF) およびヘキサフルオロプロピレン (HFF)、ならびにクロロスルホン化ゴム CSM が含まれる。

【0024】

好ましくは弾性ポリマー成分 a) は、NR、IR、SBR、BR、NBR、XNBR、IIR、0.1 ~ 10 重量%の臭素含有量の臭素化イソブチレンーイソプレンコポリマー (BIIR)、0.1 ~ 10 重量%の塩素含有量の塩素化イソブチレンーイソプレンコポリマー (CIIR)、HNBR、SIBR、SNBR、XNBR、EPDM、CM および CSM からなる群から選択される。

【0025】

本発明によるゴム組成物中の上述のタイプの弾性ポリマー成分 a) は当然、さらなる官能基で変性することができる。特に、ヒドロキシル、カルボキシル、酸無水物、アミノ、アミドおよび／またはエポキシ基で官能化されている弾性ポリマーがより好ましい。官能基は、好適なモノマーとの共重合によって重合中に直接に、またはポリマー修飾によって重合後に導入することができる。

【0026】

本発明の好ましい実施形態では、弾性ポリマー a) は、1, 1-ジ置換または 1, 1, 2-トリ置換炭素-炭素二重結合を含む。そのようなジ-およびトリ置換構造は、本発明によるフェノールホルムアルデヒド樹脂架橋剤ととりわけ満足のいくように反応する。

【0027】

本ゴム組成物は、上に定義された弾性ポリマーの 2 つ以上のブレンドを含むことができる。特に成分 a) は、少なくとも 2 つの EPDM の組み合わせを含有する。

【0028】

弾性ポリマー a) は、いかなるプロセス油をも含有しないと特に理解される。プロセス油は普通は、弾性ポリマーの製造中に添加される。

【0029】

成分 a) の好ましい弾性ポリマーは、エチレンと、1つもしくは複数の $C_3 \sim C_{23}$ α -オレフィンとポリエンモノマーとのコポリマーである。エチレンと、プロピレンとポリエンモノマーとのコポリマー (EPDM) が最も好ましい。コポリマーを形成するための好適な他の α -オレフィンには、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよびスチレン、4-メチルブテン-1、5-メチルペンテン-1、6-メチルヘプテン-1などの分岐鎖 α -オレフィン、または前記 α -オレフィンの混合物が含まれる。

【0030】

ポリエンモノマーは、非共役ジエンおよびトリエンから選択されてもよい。ジエンまたはトリエンモノマーの共重合は、1つもしくは複数の不飽和結合の導入を可能にする。

【0031】

非共役ジエンモノマーは好ましくは、5~14個の炭素原子を有する。好ましくは、ジエンモノマーは、その構造中のビニルまたはノルボルネン基の存在で特徴づけられ、環状化合物またはビシクロ化合物を含むことができる。代表的なジエンモノマーには、1,4-ヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1,5-ヘプタジエン、および1,6-オクタジエンが含まれる。コポリマーは、2つ以上のジエンモノマーの混合物を含んでもよい。コポリマーを製造するための好ましい非共役ジエンモノマーは、1,4-ヘキサジエン (HD)、ジシクロペンタジエン (DCPD)、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) および5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB) である。

【0032】

トリエンモノマーは、少なくとも2つの非共役二重結合、および約30個以下の炭素原子を有するであろう。本発明のコポリマーに有用な典型的なトリエンモノマーは、1-イソプロピリデン-3,4,7,7-テトラヒドロインデン、1-イソプロピリデン-ジシクロペンタジエン、ジヒドロ-イソジシクロペンタジエン、2-(2-メチレン-4-メチル-3-ペンテニル) [2,2,1] ビシクロ-5-ヘプテン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、4-エチリデン-6,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンおよび3,4,8-トリメチル-1,4,7-ノナトリエンである。

【0033】

エチレン-プロピレンまたはより高級 α -オレフィンコポリマーは、約15~80重量%のエチレンおよび約85~20重量%の $C_3 \sim C_{23}$ α -オレフィンからなってもよく、好ましい重量比は、約35~75重量%のエチレンおよび約65~25重量%の $C_3 \sim C_{23}$ α -オレフィンであり、より好ましい比は、45~70重量%のエチレンおよび55~30重量%の $C_3 \sim C_{23}$ α -オレフィンである。ポリエン由来単位のレベルは、0.01~20重量%、好ましくは0.05~15重量%、またはより好ましくは0.1~10重量%であってもよい。

【0034】

本発明での別の好ましい弾性ポリマー成分 a) は、イソ-オレフィンを、1分子当たり4~14個の炭素原子を有する小さい割合のポリエンと共重合させることによって製造されるタイプの合成ゴムであるブチルゴムである。イソ-オレフィンは一般に、4~7個の炭素原子を有し、イソブチレンまたはエチルメチルエチレンのようなイソ-オレフィンが好ましい。ポリエンは通常、4~6個の炭素原子を有する脂肪族共役ジオレフィンであり、好ましくはイソプレンまたはブタジエンである。挙げられてもよい他の好適なジオレフィンは、ピペリレン、2,3-ジメチルブタジエン-1,3,1,2-ジメチルブタジエン-1,3,1,3-ジメチルブタジエン-1,3,1-メチルブタジエン-1,3および

10

20

30

40

50

び1, 4-ジメチルブタジエン-1, 3のような化合物である。ブチルゴムは、比較的少量の、エラストマーの総重量に関して、典型的には約0.5~5%、めったにないが10%超の共重合ジエンを含有するにすぎない。便宜上および簡潔にするために、このクラス内の様々な可能な合成ゴムは、用語ブチルゴムで一般的に称されるであろう。

【0035】

本発明でのさらなる好ましい弾性ポリマーはとりわけ、天然ゴムおよびその合成相当品ポリイソプレンゴムである。

【0036】

本発明のゴム組成物は、上述のまたは好ましくは記載されるものから選択される単一弾性ポリマーに限定されると理解されるべきではない。ゴム組成物は、上に定義された弾性ポリマーの2つ以上のブレンドを含むことができる。そのようなブレンドは、ポリマーの均一なまたは不均一な混合物を表してもよく、ここで、フェノール樹脂架橋剤は、1つもしくは複数の相において作動するならびに異なるポリマー相間の相溶化剤として働くことができる。

10

【0037】

好ましくは、弾性ポリマー成分a)は、10~120、特に20~90、好ましくは20~50MUの範囲のMooney粘度(ML 1+4, 125℃)を有する。

【0038】

成分b) フェノールホルムアルデヒド樹脂架橋剤

用語フェノールホルムアルデヒド樹脂架橋剤、フェノール樹脂、樹脂架橋剤またはレゾールは、本出願内では同一の意味を有し、ゴム硬化剤として使用されるフェノールおよびホルムアルデヒドベースの縮合生成物を意味するものとする。

20

【0039】

さらに、用語架橋、硬化および加硫は、単数形意味で用いられ、本出願との関連で完全に交換可能な単語であり、すべてが、ゴム鎖またはそのペンダント基間での共有結合の生成によってポリマー網状構造の熱硬化または固定を表す。

【0040】

成分b)のフェノールホルムアルデヒド樹脂架橋剤は、そのようなものとして本発明による組成物中に存在することができるか、またはフェノールおよびフェノール誘導体とアルデヒドおよびアルデヒド誘導体とからin-situプロセスによって組成物中で形成することができる。フェノール誘導体の好適な例としては、アルキル化フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、レゾルシノール、特に、メラミンおよび、パラホルムアルデヒドのようなおよびヘキサメチレンテトラミンのようなキャップされた形態での、ホルムアルデヒドならびにブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキシル酸、グリオキシル酸エステルおよびグリオキサールなどの高級アルデヒドが挙げられる。

30

【0041】

アルキル化フェノールおよび/またはレゾルシノールとホルムアルデヒドとに基づくレゾールが特に好適である。

【0042】

好適なフェノール樹脂の例は、オクチルーフェノールホルムアルデヒド硬化樹脂である。この種の市販の樹脂はたとえば、Arkemaによってデリバーされる、Ribetack R7530E、またはSIGroupによってデリバーされる、SP1045である。

40

【0043】

良好なゴム製品は、0.5~20部の成分b)のフェノール樹脂が弾性ポリマーa)の100部当たり存在する場合に得られる。好ましくは1~15部、より好ましくは2~10部のフェノール樹脂が存在する。

【0044】

本発明の別の好ましい実施形態では、フェノールホルムアルデヒド樹脂b)は、ハロゲ

50

ン化されている。そのようなハロゲン化樹脂は、上記のフェノール樹脂と下に記載されるようなハロゲン化有機化合物との複合機能性を示す。臭素化フェノール樹脂が好ましい。この種の市販の樹脂は、たとえばSP1055 (SI Groupによってデリバーされる) である。

【0045】

成分c) 活性化剤パッケージ

活性化剤パッケージは、フェノール樹脂とともに機能するための1つもしくは複数の硬化促進剤または触媒を含む。

【0046】

ゴム組成物中の硬化促進剤の主要機能は、硬化の速度を高めることである。そのような試剤はまた、加硫ゴム組成物の架橋密度および相当する物理的特性にも影響を及ぼし、その結果、いかなる硬化促進剤添加剤も、そのような特性を向上させる傾向があるはずである。

【0047】

本発明の好ましい実施形態では、活性化剤パッケージc) は、金属ハロゲン化物を含む。

【0048】

本発明の金属ハロゲン化物硬化促進剤は、塩化スズ、塩化亜鉛、塩化アルミニウムおよび、一般に、元素の周期システムの族3以上の様々な金属のハロゲン化物のような公知の酸性ハロゲン化物によって例示される。このクラスには、とりわけ、塩化第一鉄、塩化クロムおよび塩化ニッケル、ならびに塩化コバルト、塩化マグネシウムおよび塩化銅が含まれる。金属塩化物は、本発明の組成物中の硬化促進剤の好ましいクラスを構成する。しかし、硬化促進は、臭化アルミニウムおよびヨウ化第二スズなどの他のハロゲン化物の金属塩で得られる。フッ化アルミニウムが特に望ましいわけではないが、フッ化アルミニウムなどの金属フッ化物は硬化促進することができる。金属塩化物の中で、スズ、亜鉛およびアルミニウムの塩化物が最も好ましい。

【0049】

重金属ハロゲン化物は、金属の酸化状態とは無関係に有効であり、それらは、ハロゲン化物が部分的に加水分解する、または、オキシ塩化亜鉛におけるように、部分ハロゲン化物であるにすぎない場合でさえも有効である。

【0050】

ゴム組成物の調製を改善するために、金属ハロゲン化物は、水、アルコールおよびエーテルなどの錯化剤とさらに配位していることが望ましい。そのような錯化金属ハロゲン化物は、ゴム組成物への改善された溶解性および分散性を有する。好ましい例は、二塩化スズ二水和物である。活性化剤パッケージc) としての金属ハロゲン化物の好ましい量は、弾性ポリマーa) の100部当たり0.25~5.0部、好ましくは0.5~2部である。

【0051】

本発明の別の好ましい実施形態では、活性化剤パッケージc) は、ハロゲン化有機化合物を含む。

【0052】

好適なハロゲン化有機化合物は、ハロゲン化水素が金属化合物の存在下でそれから分離する化合物である。

【0053】

ハロゲン化有機化合物には、たとえば、塩化ビニルおよび／もしくは塩化ビニリデン他の重合性化合物のポリマーもしくはコポリマー、ハロゲン含有プラスチック、たとえばポリクロロブレン；ハロゲン化、たとえば塩素化もしくは臭素化ブチルゴム；高密度もしくは低密度ポリエチレンまたは高級ポリオレフィンのハロゲン化もしくはクロロスルホン化生成物；ポリ塩化ビニルとアクリロニトリル-ブタジエンコポリマーとのコロイド状混合物；分離し得るもしくはハロゲン化水素を分離し得るハロゲン原子を含有するハロゲン

10

20

30

40

50

化炭化水素、たとえば、天然もしくは合成起源のパラフィン系炭化水素の液体もしくは固体塩素化生成物；ハロゲン含有ファクチス、塩素化酢酸；酸ハロゲン化物、たとえばラウロイル、オレイル、ステアシルもしくはベンゾイルクロリドもしくはブロミド、またはたとえばN-プロモスクシンイミドもしくはN-プロモーフタルイミドなどの化合物が含まれる。

【0054】

活性化剤パッケージc)としてのハロゲン化有機化合物の好ましい量は、弾性ポリマーa)の100部当たり0.5～10.0部、好ましくは2～5部である。

【0055】

本発明の一実施形態では、活性化剤パッケージc)はさらに、重金属酸化物を含む。本発明との関連で、重金属は、少なくとも46g/モルの原子量の金属であると考えられる。好ましくは重金属酸化物は、酸化亜鉛、酸化鉛または酸化第一スズである。

【0056】

そのような重金属酸化物は、上述のハロゲン化有機化合物および／またはハロゲン化フェノール樹脂と組み合わせてとりわけ有用であると認められている。本出願の実験において記載されるさらなる利点は、硬化速度の緩和、たとえばスコッチ遅延特性、および熱老化に対する加硫配合物の安定化である。

【0057】

本発明による組成物における重金属酸化物の利点は、熱老化後の引張特性の保持によって反映される改善された加硫ゴム組成物の熱老化性能である。

【0058】

良好な結果は、弾性ポリマーa)の100部当たり0.5～10.0部の重金属で得られる。好ましくは0.5～5.0の重金属酸化物で、より好ましくは1～2部の重金属酸化物で。加硫配合物の許容できるスコッチ時間および良好な熱安定性を達成するために、十分な量の重金属酸化物を使用することが重要である。余りにも多い重金属酸化物が使用される場合には、硬化速度は実質的に低下するであろう。

【0059】

好ましくは活性化剤パッケージc)は、弾性ポリマーa)の100部当たり0.25～10.0部、好ましくは0.25～5部の量でゴム組成物中に存在する。

【0060】

成分d) VOC 吸収剤

本出願のVOC吸収剤d)は、天然ゼオライト（たとえばチャバサイト、グメリナイト、レビナイト、エリナイト、モルデナイトおよびアナルサイト）などのモレキュラーシーブ、シリカゲル、シリカマグネシアゲル、シリカアルミナゲル、活性炭および／または活性アルミナであってもよい。好ましくはVOC吸収剤d)はゼオライトであり、より好ましくは、1.5重量%未満の含水率を有するゼオライト5Aであるが、それに限定されない。50マイクロメートル未満の粒径の粉末ゼオライトグレードは、これが、最適分散、押出物の表面品質および硬化ゴム複合材の物理的特性にとって有益であろうから、特に好ましい。そのようなゼオライトは、たとえば、UOPによって商業的に供給されるMolsiv 5A Powderで象徴される。そのような低含水率のゼオライトは、混合中にゴム組成物に添加される場合に好ましい。

【0061】

水分および／またはVOCの偶然吸収は、VOC吸収剤d)、特にゼオライトが水分および／または他の化合物で汚染された環境に曝される場合に起こるであろう。本発明の組成物が主として使用され、その結果、とりわけ水分によるゼオライト機能性の著しい損失が本発明の範囲に入ると考えられるゴム加工環境において、水分による機能性の予期せぬ低下は回避するのが困難であることは認められるべきである。吸湿による本発明に従った組成物中に含まれるゼオライトの機能性のそのような損失は、周囲条件下での吸湿による機能性の最大損失の75%、好ましくは50%未満、より好ましくは25%未満のレベルに達し得るであろう。吸湿による官能性の損失がかなりの程度まで許容され得るのに対し

10

20

30

40

50

て、水以外の化合物によるVOC吸収剤d)、特に本発明の組成物中に含まれるゼオライトのローディングは、その元の受け取ったままの状態でのゼオライトと比較して5重量%未満、好ましくは3重量%未満、より好ましくは1重量%未満である。

【0062】

ゴム組成物からのVOCの吸収剤である、VOC吸収剤d)、特にゼオライトによる水以外の化合物の吸着は、化合物の脱ガスによる組成物の潜在的な汚染と組み合わせられたゼオライトの吸収能力の低下のために、本発明の予期される効果に悪影響を及ぼすと考えられ、化合物からの水は、明らかに最も少なく有害である。

【0063】

VOC吸収剤d)、特にゼオライト機能性が環境条件への暴露のために水分および／またはVOCを吸収するその能力に関して偶然に失われる場合に、そのような有用な機能性は使用前にゼオライトを乾燥させることによって回復し得ることが本発明の態様である。乾燥は、好ましくは、しかし排他的にはなく、減圧でおよび、VOC吸収剤d)、特にゼオライトからの水分および汚染物質の揮発を引き起こすのに十分に高い温度、たとえば100℃超、好ましくは150℃超またはより好ましくは190℃超で実施されるべきである。

【0064】

本発明の好ましいVOC吸収剤d)、ゼオライトは好ましくは、三次元多孔質構造を有する天然および合成の結晶性アルミナーシリケート微小孔性材料である。これらのゼオライトは、それらの化学組成およびX線回折パターンによって測定されるような結晶構造で明らかに識別できる。

【0065】

アルミナの存在のために、ゼオライトは、正のカチオンによって釣り合いを取られる、負に帯電した骨組を示す。これらのカチオンを交換して細孔径および吸着特性に影響を及ぼすことができる。例は、それぞれ、おおよそ3、4および5オングストロームの細孔開口部を有するゼオライトA型のカリウム、ナトリウムおよびカルシウム形態である。結果としてそれらは、ゼオライト3A、4Aおよび5Aと呼ばれる。金属カチオンはまた、プロトンとイオン交換され得る。好ましくはゼオライト5Aが使用される。

【0066】

合成ゼオライトのさらなる非限定的な例は、ゼオライトXおよびゼオライトYである。天然に存在するゼオライトについての非限定的な例は、モルデナイト、フォージャサイトおよびエリオナイトである。

【0067】

VOC吸収剤d)、特にゼオライトは、微細粉末の形態でまたは塊状の分散性粒子として組成物に添加されてもよい。

【0068】

VOC吸収剤d)、特にゼオライトの良好な分散を達成するために、それは好ましくは、より大きな凝集塊へ凝集させられてもペレットへ加工されてもよい微細な、小さな、分散性粒子の形態にある。一般に分散粒径は、1～100μmの範囲にあり、より好ましくはゼオライトは、50μmよりも下の粒径を有する。これは、ゴム組成物内に十分に分散した多数の部位をもたらし、ゴム組成物からの水分およびVOCを吸収するのに最高の効果を提供し、そして造形された、加硫された物品の表面品質に悪影響を及ぼさないであろう。

【0069】

本発明による加硫可能なゴム組成物に使用されるVOC吸収剤d)、特にゼオライトの量は、本発明のゴム組成物からの所要の水分およびVOC吸収性に依存するが、使用されるVOC吸収剤d)、特にゼオライトのタイプ、その細孔径および機能性のレベルにもまた依存する。好ましくはVOC吸収剤d)、特にゼオライトのレベルは、百ゴム当たり0.1～20部、より好ましくは0.5～15phr、最も好ましくは1～10phrの範囲にある。

10

20

30

40

50

【0070】

成分e) 低粘度弾性ポリマー

化合物e) の高分子エラストマーは、10 MU未満、特に8 MU未満、最も好ましくは5 MU未満の125℃でのMooney粘度 (ML 1+4) を有する。

【0071】

好ましくは化合物e) の高分子エラストマーは、150, 000 g / モル未満、特に5, 000 ~ 80, 000 g / モル、最も好ましくは40, 000 ~ 80, 000 g / モルの平均重量分子量Mwを有する。

【0072】

そのような低分子量ポリマーは、硬化ポリマー網状構造の一部としてそれらを加硫させる、不飽和を含有しても、完全飽和であってもよく、その場合には、それらは、加硫ゴム組成物内に分子絡み合いによって閉じ込められたままである。

10

【0073】

成分e) の好ましい弾性ポリマーは、ポリブタジエン、ポリイソブテン、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンコポリマー (EPM)、エチレンプロピレンジエンコポリマー (EPDM)、ブチルゴムおよび天然または合成ポリイソプレンからなる群から選択される。

【0074】

完全飽和の低粘度高分子可塑剤の例は、おおよそ2. 5 MUのMooney粘度を有するエチレンプロピレンコポリマーである、Lanxessによって供給されるようなKelthane 0500Rである。商業的に入手可能な不飽和の低粘度高分子可塑剤の例は、4. 5重量%のENB不飽和を有するEPDMである、Triprene 66 Liquid Polymerである。これは、余りにも低くてMooney粘度計で測定されない粘度の、しかし60℃で640, 000 cpsの典型的なBrookfield粘度を有する液体ポリマーである。

20

【0075】

また、無水マレイン酸による官能化などの、官能化された低粘度高分子可塑剤の使用が任意選択的に用いられてもよく、ここで、この官能化は、利益、たとえば、VOCの向上した捕獲および他の基質への向上した結合を与えるために考えられてもよい。そのような官能化された低粘度高分子可塑剤の市販例は、無水マレイン酸官能化EPMコポリマーである、Lanxess製のKelthane 1519Rおよび無水マレイン酸官能化ポリブタチエン (polybutadiene) である、Evonik製のPolyvest MAである。高分子エラストマーe) の量は好ましくは、化合物a) の高分子エラストマーの100部当たり範囲0. 1 ~ 100部、特に5 ~ 50部にある。

30

【0076】

さらなる原料

本発明のもののそのような加硫可能なゴム組成物は、好ましくは20℃で固体である。

【0077】

化合物a) の高分子エラストマーの100部当たり1部未満、特に0. 1未満、好ましくは化合物a) の高分子エラストマーの100部当たり0. 01未満のアゾジカルボンアミド (azodicarbonamid) (ADCA) を含有する加硫可能なゴム組成物がまた好ましい実施形態である。

40

【0078】

代わりに好ましい実施形態では、加硫可能なゴム組成物は、化合物a) の高分子エラストマーの100部当たり1部未満、特に0. 1未満、好ましくは化合物a) の高分子エラストマーの100部当たり0. 01未満の発泡剤を含有する。

【0079】

本発明のもののそのような加硫可能なゴム組成物は、加工助剤、充填材、化合物e) の高分子エラストマー以外の柔軟剤、成分b) 以外の他の架橋剤、安定剤、さらなるポリマー、もしくは他の補助剤またはそれらの組み合わせをさらに含んでもよい。

50

【0080】

加工助剤には、たとえば、ステアリン酸およびその誘導体が含まれる。これらの加工助剤は、単独でまたは2つ以上の種類の組み合わせで使用されてもよい。加工助剤の好ましい量は、0.1～20 phr、好ましくは1～10 phrの範囲にある。

【0081】

充填材には、たとえば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸およびその塩、粘土、ナノ粘土、タルク、雲母粉末、ベントナイト、シリカ、アルミナ、ケイ酸アルミニウム、アセチレンブラック、およびアルミニウム粉末などの無機充填材；コーク、セルロースおよび他の公知の充填材などの、有機充填材が含まれる。これらの充填材は、単独でまたは2つ以上の種類の組み合わせで使用されてもよい。充填材の量は好ましくは、10～300 phr、好ましくは25～200 phr、またはより好ましくは100～200 phrの範囲にある。誤解を避けるために、使用されるいかなる充填材も、化合物d)のVOC吸収剤とは異なるであろう。

【0082】

化合物e)の高分子エラストマー以外の柔軟剤には、石油（たとえばパラフィン系プロセス油（パラフィン油など）、ナフテン系プロセス油、乾燥油もしくは動物および植物油（たとえばアマニ油など）、芳香族プロセス油など）、アスファルト、低分子量ポリマー、有機酸エステル（たとえばフタル酸エステル（たとえばジ-2-オクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP））、ホスフェート、高級脂肪酸エステル、アルキルスルホネートエステルなど）、ならびに増粘剤が含まれる。好ましくは石油、またはより好ましくはパラフィン系プロセス油が使用される。これらの柔軟剤は、単独でまたは2つ以上の種類の組み合わせで使用されてもよい。好ましくは本発明の加硫可能なゴム組成物は、弾性ポリマーa)の百部当たり0～10部の範囲で、特にゴムの百部当たり0～5部、最も好ましくは化合物a)の高分子エラストマーの百部当たり0～2部の範囲での量の化合物e)の高分子エラストマー以外の柔軟剤を有する。

【0083】

本発明の加硫可能なゴム組成物は、フェノールホルムアルデヒド樹脂b)とは異なる1つの架橋剤をさらに含んでもよい。フェノールホルムアルデヒド樹脂b)とは異なる架橋剤には、たとえば、硫黄、硫黄化合物、たとえば4,4'-ジチオモルホリン；有機過酸化物、たとえばジクミルペルオキシド；ニトロソ化合物、たとえばp-ジニトロソベンゼン、ビスアジドおよびポリヒドロシランが含まれ得る。1つもしくは複数の架橋促進剤および／または架橋助剤が、架橋剤を支援するために存在することができる。硬化促進剤と組み合わせた硫黄または架橋助剤と組み合わせた有機過酸化物が好ましい。

【0084】

さらなる架橋剤の存在は、ゴム化合物の硬化の改善された状態および改善された加硫ポリマー特性をもたらし得る。そのような改善は、架橋剤の相乗効果、各個々の架橋剤による二重網状構造形成、またはゴムブレンドの場合にゴム相の硬化相溶性の改善に由来し得る。

【0085】

そのような追加の架橋剤の量は好ましくは、架橋剤の総量として化合物b)の架橋剤について与えられた範囲でカバーされる。

【0086】

可能な安定剤には、難燃剤、老化防止剤、熱安定剤、酸化防止剤およびオゾン劣化防止剤が含まれる。これらの安定剤は、単独でまたは2つ以上の種類の組み合わせで存在してもよい。安定剤の量は好ましくは、化合物a)の高分子エラストマーの100部当たり0.5～20部、好ましくは1～5 phrの範囲にある。

【0087】

さらに、目的および用途に依存して、エラストマー組成物は、VOC吸収剤d)の優れた効果に影響を及ぼさない範囲内でワックス、増粘剤、乾燥剤、発泡剤としてのジフェニ

10

20

30

40

50

ルオキシ-4, 4-ジスルホニル-ヒドラジド (OBSH) および／または p-トルエン
スルホニルヒドラジン (TSH)、接着剤ならびに着色剤のようなさらなる補助剤を含有
することができる。さらなる補助剤の量は好ましくは、化合物 a) の高分子エラストマー
の 100 部当たり 0.5 ~ 20、好ましくは 2 ~ 5 phr の範囲にある。

【0088】

本発明によるゴム組成物はまた、上記の弾性ポリマー a) および e) 以外のポリマーを
含んでもよい。弾性ポリマー以外のそのようなポリマーには、ポリエチレン、ポリプロピ
レン、アクリルポリマー（たとえばポリ（（メタ）アクリル酸アルキルエステルなど）、
ポリ塩化ビニル、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリアミド、ポリエ
ステル、塩素化ポリエチレン、ウレタンポリマー、スチレンポリマー、シリコンポリマ
ー、およびエポキシ樹脂が含まれる。

10

【0089】

弾性ポリマー a) および e) 以外のこれらのポリマーは、単独でまたは 2 つ以上の種類
の組み合わせで存在してもよい。弾性ポリマー a) 以外のポリマー対弾性ポリマー a) の
比は、1.0 以下、好ましくは 0.66 以下であり得る。

【0090】

ゴム組成物のためのプロセス

本発明による加硫可能なゴム組成物は、上述の成分を適切に混合し、任意選択的に混合
物を混練することによって混合材の形態で調製することができる。好ましい実施形態では
、混合プロセスは、内部ミキサーで、押出機でまたはミルで行われる。

20

【0091】

混練中に、混合物はまた加熱されてもよい。好ましくは、混合は先ず、たとえば、架橋
剤、硬化パッケージなどの、少量で添加される添加剤成分以外の成分を混練し、次に混練
された混合物にこれらの添加剤成分を添加することによって行われる。ところが、添加剤
成分の添加は、同じ混合設備で行うことができる。好ましくはプレミックスの冷却および
添加剤成分の添加は、2-ロールミルなどの第 2 の混合デバイスで容易に行われる。第 2
混合デバイスのそのような使用は、添加剤成分が、多くの場合熱に弱く、このようにして
より低い温度で組成物に混合できることを考えると有利である。

【0092】

本発明により調製された加硫可能なゴム組成物は、バルクでまたはシート、スラブもし
くはペレットの形態で造形されて混合プロセスから回収することができる。

30

【0093】

加硫プロセス

本発明はまた、加硫可能なゴム組成物を造形する工程と、造形ゴム組成物を加硫する工
程とを含む加硫品の製造方法に関する。

【0094】

エラストマー組成物の造形は好ましくは、本発明により調製される加硫可能なゴム組成
物の調製後に、加硫プロセスに先んじてかまたは加硫プロセス中に、個々の造形工程とし
て行うことができる。

【0095】

好ましい実施形態では、加硫可能なゴム組成物の造形は、押出、カレンダー掛け、圧縮
成形、トランスファー成形または射出成形によって行われる。

40

【0096】

このようにして調製された加硫可能なゴム組成物は、硬化プロセスが起こる温度に加熱
され、その結果架橋ゴム組成物が得られる。

【0097】

好ましい実施形態では、加硫可能なゴム組成物の硬化は、スチームオートクレーブ、赤
外線ヒータートンネル、マイクロ波トンネル、ホットエアトンネル、塩浴、流動床、鋳型
またはそれらの任意の組み合わせで行われる。

【0098】

50

本発明の利点は、フェノールホルムアルデヒド樹脂架橋剤を含む加硫可能なゴム組成物の加硫時間が5秒～30分であり、加硫温度が120～250℃の範囲にあることである。より好ましくは加硫時間は、15秒～15分であり、加硫温度は、140～240℃の範囲にある。最も好ましくは加硫時間は、1～10分であり、加硫温度は、160～220℃の範囲にある。

【0099】

硬化プロセスは、加硫可能なゴム組成物の硬化について公知であり、そして好適である任意の設備で行うことができる。これは、静的プロセスで、ならびに動的プロセスでのどちらかで行うことができる。第1のケースでは、所定の形状での硬化、または、加熱形状を用いる、熱成形に言及することができる。任意選択的に、硬化組成物は、加硫時間をさらに延ばすポスト硬化処理にかけられる。

10

【0100】

好ましくは、動的プロセスは、ゴム相を選択的に同時に架橋しながら、熱可塑性樹脂とゴムとの混合を含む。このいわゆる動的加硫を行うための好ましい設備は、二軸スクルー押出機および回分ミキサーである。

【0101】

加硫可能なゴム組成物の硬化方法は、上記のプロセスに特に限定されない。あるいは、組成物は、カレンダーなどを用いてシートへ造形し、次にスチームオートクレープで硬化させることができる。あるいは、ゴム組成物は、射出成形、プレス成形、または他の成形法によって、一様でない形状などの、複雑な形状へ成形し、次に硬化させることができる。

20

【0102】

本発明の特別な利点は、本発明の加硫可能なゴム組成物に無圧硬化を適用できることである。そのような無圧硬化は多くの場合、硬化品内多孔性および表面欠陥をもたらす硬化プロセス中のガスの望ましくない遊離で特徴づけられる。本発明の加硫ゴム配合物は、低い多孔性および良好な表面品質で特徴づけられる。

【0103】

本発明の特別な利点は、弾性ポリマーがEPDMであるゴム組成物に関係する。EPDM組成物は一般に、硫黄または過氧化物によって架橋される。フェノール樹脂の使用は、樹脂硬化の利点、すなわち過氧化物硬化についてより普通に観察されるレベルで、しかし硬化プロセス中に酸素不活性で、すなわち、過氧化物硬化について遭遇するような粘着性表面がまったくなくして加硫物の良好な高温抵抗をEPDM組成物に提供する。

30

【0104】

本発明はまた、本発明による方法によって製造される、加硫品に関する。本発明による加硫品の特徴は、低温（-25℃）および高温（150℃）の両方での低い圧縮永久歪みならびに高い引張強度である。別の特徴は、長期の温度処理時の引張特性のほんのわずかな劣化で表される加硫品の良好な熱老化安定性である。

【0105】

好ましくは加硫品は、0.05～3.0 g/cm³、特に0.86～3 g/cm³の密度を有する。加硫品がスポンジのような発泡品である場合、加硫品は、0.05～0.85 g/cm³の密度を有する。

40

【0106】

本発明の特別な利点は、本発明の加硫品が、重量測定DIN 75201Bに従って80 mmの直径を有する円形試験片について測定される10 mg未満、特に7 mg未満、好ましくは5 mg未満のフォギングを示すことである。

【0107】

本発明による加硫品のための典型的な用途は、自動車セグメント、たとえば窓シール、ライトシール、シーリングプロファイル、ブレーキペダルカバーに、建物および建設セグメント、たとえばシールビルディングプロファイルおよびゴムシーティングに、ならびに一般的なゴム商品、たとえばコンベヤーベルト、ローラー、熱可塑性加硫（TPV）、ケ

50

ミカルライニングおよび織物強化フレキシブル製造にある。

【実施例】

【0108】

一般的な手順

実施例および比較実験の組成物は、交差反転式ローター翼を有する3リットル容量の内部ミキサー（Shaw K1 Mark IV Inter mix）を用いて、25℃の出発温度で調製した。弾性ポリマーa）および弾性ポリマーe）を先ず、ミキサーに導入し、30秒の期間ブレンドさせ、その後充填材カーボンブラックおよび白色充填材、VOC吸収剤d）ならびに他の原料を添加した。混合を、70℃の混合温度が達成されるまで進行させ、そのとき残りの原料を添加した。混合を、95℃の混合温度が達成されるまで進行させ、そのときバッチを、冷却、およびブレンディングのために2ロールミル（Troester WNU 2）に移して高レベルの原料分散を達成した。

10

【0109】

硬化レオロジーの分析は、180℃で20分という試験条件で移動ダイレオメーター（Alpha Technologies製のMDR2000E）を用いて実施した。硬化特性は、ISO 6502：1999に従ってML、MH、 ΔS （=MH-ML）、 t_{s2} および $t'_{c(90)}$ で表す。

【0110】

試験片は、MDRレオロジー試験によって測定されるような t'_{c90} の2倍に同等の硬化時間を用いて180℃で硬化させることによって調製した。

20

【0111】

試験片を用いて表に報告される物理的特性を測定した。

【0112】

二重反復試験片を、DIN 75201Bに従った重量測定フォギングの試験のために独立の認定された試験所に送付した。

【0113】

特に言及しない場合、硬度（ISO 7619-1：2004）、引張強度（ダンベル型2によるISO 37：2005）、引裂強度（ISO 34-1：2010）、ホットエア老化（ISO 188：2007）、圧縮永久歪み（ISO 815-1：2008）およびMooney（ISO 289-1：2005）についての標準手順および試験条件を用いた。

30

【0114】

実施例および比較実験の組成物および結果を表1および2に示す。

【0115】

比較実験Aは、炭化水素鉱油などの潜在的に揮発性の加工助剤の排除、しかし代わりに低分子量高分子可塑剤（KELTAN 0500R：おおよそ2.5MUのMooney粘度（ML 1+4，125℃）を有するLanxess製のエチレンプロピレンコポリマー）を使用することによって低いフォギングを与えるように調合された、硫黄硬化組成物の重量測定フォギングレベルを示す。比較実験Bはまた、ゼオライト5Aの添加を有することを除いては、比較実験Aに匹敵する硫黄硬化組成物であり、それは、50%超だけフォギングレベルを低下させた。比較実験Cは、ゼオライトとともに過酸化物硬化の使用によるフォギング結果のさらなる改善を示し、比較実験Aと比較されるときにフォギングの67%改善を今示す。硬化ポリマー網状構造の一部になり、それを組成物中の硬化性ポリマーの100phrの一部にするKELTAN 0500Rの能力を補うために充填材レベルに調整が行われたことが指摘されるべきである。実施例1は、比較実験Cの50%未満、そして比較実験Aと比較されるときに15%未満である、本発明を代表するフェノール樹脂硬化組成物によって得られた非常に低いフォギング結果を示す。

40

【0116】

【表 1】

表1

実施例/比較実験	比較実験 A	比較実験 B	比較実験 C	実施例 1
EPDM KELTAN 2650	30	30	27	30
EPDM KELTAN 2470L	70	70	63	70
EPDM KELTAN 0500R	10	10	10	10
カーボンブラック	35	35	32	35
白色充填材	20	20	18	20
ゼオライト 5A		10	10	10
ZnO	5	5		
ステアリン酸	1	1		1
過酸化物			3.6	
過酸化物-硬化パッケージ			2.8	
S-硬化パッケージ	5	5		
硫黄	2.5	2.5		
樹脂 SP-1045				5
SnCl ₂ ・2H ₂ O				0.8
計ラボ <i>phr</i>	178.5	188.5	166.4	181.8

- Keltan 2470L: 22MUのMooney粘度(ML 1+4,125℃)、69重量%のエチレン含有量および4.2重量%ENB含有量を有する、ジエンとしてエチリデンノルボルネン(ENB)を使った、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)。
- Keltan 2650: 25MUのMooney粘度(ML 1+4,125℃)、53重量%のエチレン含有量および6.0重量%ENB含有量を有する、ジエンとしてエチリデンノルボルネン(ENB)を使った、非晶質エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)。
- Keltan 0500R: おおよそ2.5MUのMooney粘度(ML 1+4,125℃)を有するLanxess製のエチレンプロピレンコポリマー。
- Resin SP1045: Schenectady International製のメチロール基を含有する熱反応性オクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂

【 0 1 1 7 】

【表 2】

表2

特性	単位	比較実験 A	比較実験 B	比較実験 C	実施例 1
フォギング-重量測定DIN 75201 B	[mg] ¹⁾	24.2	10.68	7.87	3.68

¹⁾ 80mmの直径を有する円形試験片による。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/070001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L21/00 C08L23/16 ADD. C08L61/04 C08K3/16 C08K3/22		
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) C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 441 797 A1 (LANXESS ELASTOMERS B V [NL]) 18 April 2012 (2012-04-18) paragraphs [0010], [0011], [0016], [0020], [0036], [0037]; claims 1-12; example 1	1-16
A	----- DATABASE WPI Week 200168 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-599713 XP002717666, & JP 2001 151923 A (NITTO DENKO CORP) 5 June 2001 (2001-06-05) abstract	1-16
A	----- US 6 500 884 B1 (TSUJIMURA KAZUYA [JP] ET AL) 31 December 2002 (2002-12-31) the whole document ----- -/--	1-16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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		Date of mailing of the international search report
12 November 2014		18/11/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/070001

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 200905 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-A95755 XP002717667, & KR 100 799 082 B1 (DANG A HWA SUNG CO LTD) 1 February 2008 (2008-02-01) abstract -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/070001

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2441797	A1	18-04-2012	AR 083394 A1	21-02-2013
			BR P11106849 A2	05-03-2013
			CN 102532725 A	04-07-2012
			EP 2441797 A1	18-04-2012
			EP 2441798 A1	18-04-2012
			JP 2012082422 A	26-04-2012
			KR 20120038375 A	23-04-2012
			US 2012225963 A1	06-09-2012

JP 2001151923	A	05-06-2001	JP 4213834 B2	21-01-2009
			JP 2001151923 A	05-06-2001

US 6500884	B1	31-12-2002	DE 19926986 A1	16-12-1999
			US 6500884 B1	31-12-2002
			US 2003153652 A1	14-08-2003

KR 100799082	B1	01-02-2008	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/00	(2006.01)	C 0 8 L	101/00	
C 0 8 J 5/00	(2006.01)	C 0 8 J	5/00	C E Q
		C 0 8 J	5/00	C E R
		C 0 8 J	5/00	C E Z

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ファン・マルティン・ダイン

オランダ・NL-6134・アーサー・シッタルト・レイクスウェフ・ザイト・213

Fターム(参考) 4F071 AA12 AA13 AB03 AB18 AB26 AC09 AF56 BA01 BB04 BB05
BB06 BC03

4J002 AC01W AC03W AC06W AC07W AC08W AC09W AC10W AC11W BB03Y BB06Y
BB12Y BB15W BB18W BB24W BB24Y BC02Y BD03Y BF02Y BG04Y BG05Y
CC03X CD00Y CF00Y CK02Y CL00Y CP03Y DA019 DA039 DD066 DD076
DE059 DE069 DE147 DE239 DJ007 DJ017 DJ039 DJ049 DJ059 EB006
EF058 FD019 FD029 FD14X FD156