

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年12月27日 (27.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/102889 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 9/00, 23/16, 23/22, 53/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高松 秀雄 (TAKA-MATSU, Hideo) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町 東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 前田 瑞穂 (MAEDA, Mizuho) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町 東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 北山 浩司 (KITAYAMA, Koji) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町 東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 山田 勉 (YAMADA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町 東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 神原 浩 (KANBARA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町 東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05777
- (22) 国際出願日: 2002年6月11日 (11.06.2002)
- (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2001-179998 2001年6月14日 (14.06.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県 倉敷市 酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION, CROSSLINKABLE RUBBER COMPOSITION AND CROSSLINKED ARTICLES

(54) 発明の名称: ゴム組成物、架橋性ゴム組成物および架橋物

(57) Abstract: A rubber composition comprising (1) a diene rubber, (2) a highly saturated rubber, and (3) a block copolymer constituted of one or more diene polymer blocks (A) and one or more hydrogenated diene polymer blocks (B) and having a primary structure of $(A-B)_x$, $(A-B)_x-A$, or $B-(A-B)_x$ (wherein x is an integer of 1 or above), with the content of the block copolymer (3) being 0.1 to 25 parts by mass per 100 parts by mass of the sum of the rubbers (1) and (2). The rubber composition is improved in the dispersion of a diene rubber and a highly saturated rubber in each other and interfacial adhesion and is excellent in tensile characteristics and flexing characteristics.

(57) 要約:

(1) ジエン系ゴム、(2) 高飽和ゴム、(3) ジエン系重合体ブロック A および水添ジエン系重合体ブロック B から構成されてかつ

$(A-B)_x$ 、 $(A-B)_x-A$ 、 $B-(A-B)_x$

(式中、x はいずれも 1 以上の整数を表す。)

のいずれかの一次構造を有するブロック共重合体を含んでなるゴム組成物であつて、ジエン系ゴム (1) および高飽和ゴム (2) の合計質量 100 質量部に対し、ブロック共重合体 (3) を 0.1 ~ 25 質量部含むゴム組成物である。かかるゴム組成物は、ジエン系ゴムと高飽和ゴム相互間の分散特性を改良し、かつ界面の接着性を改善し、引張特性および屈曲特性に優れる。



WO 02/102889 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ゴム組成物、架橋性ゴム組成物および架橋物

技術分野

本発明は、タイヤ用途、工業部材用途などに好適に用いることのできる新規なゴム組成物、架橋性ゴム組成物およびそれを架橋してなる架橋物に関する。

背景技術

ゴム材料の分野においては、その使用目的に応じた物性を達成するため、異なる種類のゴムを混合（ブレンド）してゴム組成物として、またはかかるゴム組成物に架橋を施して架橋ゴムとして使用することが一般的に行われている。例えば、ニトリルゴム／ポリ塩化ビニルのゴムブレンド物は、ニトリルゴム単独系と比べ、引張強度、耐油性などが改善されることが知られており、また、ポリブタジエンゴム／シンジオタクティック 1, 2-ポリブタジエンゴムのブレンド物は、ポリブタジエンゴム単独系と比べて引裂強度、耐亀裂成長性が改善されることが知られている（例えば日本ゴム協会誌、72巻、593-598頁（1999年）参照）。また、高飽和ゴム／ジエン系ゴムをブレンドさせる試みも従来より数多く検討されてきており、例えば、タイヤサイドウォールへの適用が試みられているが、耐亀裂成長性が十分ではないことが知られている（例えば日本ゴム協会誌、72巻、552-557頁（1999年）参照）。

一般に、異なる種類のゴムを混合した場合にはゴム相互間の混和性が十分でない場合が多い。例えば天然ゴム（NR）、ポリイソpreneゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）などのジエン系ゴムはその一次構造中に多くのオレフィン性炭素-炭素二重結合（不飽和結合）を有するのに対し、エチレン-プロピレン共重合体ゴム（EPR）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）、ブチルゴム（IIR）な

どの高飽和ゴムはかかる不飽和結合をほとんど有しないため、これら一次構造中の不飽和結合の含有量が異なるゴム相互間の混和性は必ずしも十分であるとは言い難い。

そのため、これらの一次構造中の不飽和結合の含有量が異なるゴムを混合してゴム組成物を作製する際、混練時のトルクや混練時間などが不十分であるとゴム相互間の分散不良状態が生じ易く、また得られるゴム組成物における混合したゴム相の界面での接着も不十分である結果、屈曲特性、引張特性などの力学物性が損なわれるなどの問題点を有している。

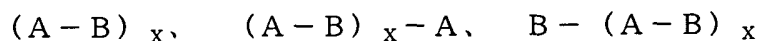
しかして、本発明の目的は、ジエン系ゴムおよび高飽和ゴムという異なる種類のゴムを混合させた場合において、引張特性に優れかつ屈曲特性を向上させ得るゴム組成物、架橋性ゴム組成物およびそれを架橋してなる架橋物を提供することにある。

本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、ジエン系ゴムと高飽和ゴムを混練してゴム組成物を製造するに際して、ジエン系重合体ブロックと水添ジエン系重合体ブロックから構成され、かつ特定の一次構造を有するブロック共重合体を添加することにより、ジエン系ゴムと高飽和ゴムの混和性、分散特性および界面の接着性が改善され、優れた引張特性、屈曲性能などの物性を有するゴム組成物が得られること、また、かかるゴム組成物にさらに架橋剤を含有させた架橋性ゴム組成物およびそれを架橋してなる架橋物も同様の物性を有することを見出し本発明を完成した。

発明の開示

すなわち、本発明は、

① (1) ジエン系ゴム、(2) 高飽和ゴム、(3) ジエン系重合体ブロック A および水添ジエン系重合体ブロック B から構成されてかつ



(式中、x はいずれも 1 以上の整数を表す。)

のいずれかの一次構造を有するブロック共重合体、を含んでなるゴム組成物であって、ジエン系ゴム（１）および高飽和ゴム（２）の合計質量１００質量部に対し、ブロック共重合体（３）を０．１～２５質量部含むことを特徴とするゴム組成物；

②前記①記載のゴム組成物と架橋剤を含有することを特徴とする架橋性ゴム組成物；および

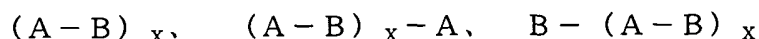
③前記②記載の架橋性ゴム組成物を架橋してなる架橋物；である。

発明を実施するための最良の形態

本明細書において、“ジエン系ゴム”とは、主にブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物を構成成分とする、ゴム状性質を有する重合体を意味する。ジエン系ゴム（１）としては、例えば、天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）などが挙げられる。

また、本明細書において、“高飽和ゴム”とは、主としてエチレン、プロピレン、イソブチレン単位に代表されるオレフィン単位で構成され、その骨格中にオレフィン性炭素-炭素二重結合（不飽和結合）を有する単位が２０質量％以下であるゴム状性質を有する重合体を意味する。高飽和ゴム（２）としては、例えばエチレン-プロピレン共重合体ゴム（EPR）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）、ブチルゴム（IIR）、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴムなどが挙げられる。

本発明に使用するブロック共重合体（３）は、ジエン系重合体ブロックAおよび水添ジエン系重合体ブロックBから構成されて、かつ



（式中、 x はいずれも１以上の整数を表す。）

のいずれかの一次構造を有するブロック共重合体である。

ブロック共重合体（３）を構成する２種のブロックのうち、ジエン系重合体ブ

ロックAはジエン系ゴム（1）との相溶性に優れるという性質を有するものであり、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物を主体として構成され、スチレンなどのビニル芳香族化合物など、他の重合可能な化合物が含まれていてもよい重合体ブロックである。ジエン系重合体ブロックAとしては、例えばポリイソプレン、ポリブタジエン、ブタジエン-イソプレンランダム共重合体、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-イソプレンランダム共重合体などを挙げるができる。

一方、水添ジエン系重合体ブロックBは高飽和ゴム（2）との相溶性に優れるという性質を有するものであり、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物を主体として構成され、スチレンなどのビニル芳香族化合物など、他の重合可能な化合物が含まれていてもよい重合体ブロックを水素添加して得られる重合体ブロックである。水添ジエン系重合体ブロックBとしては、例えば水添ポリブタジエン、水添スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水添ブタジエン-イソプレンランダム共重合体、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエンなどを挙げることができる。

ブロック共重合体（3）を構成するジエン系重合体ブロックAおよび水添ジエン系重合体ブロックBの種類、各ブロックにスチレンが含有される場合のスチレン含有量および共役ジエン単位の結合様式（1，4-結合単位、1，2-結合単位、3，4-結合単位）ならびにその存在割合などは、使用するジエン系ゴム（1）および高飽和ゴム（2）の種類に応じて、相溶性の観点から適宜好適なブロックを選択できる。

例えばジエン系ゴム（1）として天然ゴム（NR）を使用する場合には、ブロック共重合体（3）のジエン系重合体ブロックAとしてポリイソプレン、好ましくは全イソプレン単位中の1，4-結合単位の量が50%以上99.5%以下の範囲であるポリイソプレンを、またジエン系ゴム（1）としてスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）を使用する場合にはブロック共重合体（3）のジエン系重合体ブロックAとしてスチレン-ブタジエンランダム共重合体をそれぞれ

好適に使用することができる。

一方、高飽和ゴム（２）としてエチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）またはブチルゴム（IIR）を使用する場合には、ブロック共重合体（３）の水添ジエン系重合体ブロックBとして水添ポリブタジエン、好ましくは全ブタジエン単位中の１，４-結合単位の量が１０％以上９０％以下の範囲であるポリブタジエンを水添して得られる水添ポリブタジエンを好適に使用することができる。

なお、高飽和ゴム（２）に対する相溶性を損なわない観点からは、ブロック共重合体（３）の水添ジエン系重合体ブロックB中のジエン単位に基づくオレフィン性炭素-炭素二重結合（不飽和結合）を有する単位が、該水添ジエン系重合体ブロックBを構成する全共役ジエン単位に対して２０％以下であることが好ましい。また、ジエン系ゴム（１）に対する相溶性を損なわない観点からは、ブロック共重合体（３）のジエン系重合体ブロックA中の共役ジエン単位に基づくオレフィン性炭素-炭素二重結合（不飽和結合）を有する単位が、該ジエン系重合体ブロックAを構成する全共役ジエン単位に対して５０モル％以上であることが好ましく、７０モル％以上であることがより好ましい。

本発明で使用するブロック共重合体（３）の数平均分子量（ M_n ）は特に限定されないが、通常、１万～１００万の範囲であることが好ましく、２万～５０万の範囲がより好ましい。ブロック共重合体（３）の一次構造を表す式における x の値は１以上の整数である。かかる x の値は、前記した好ましい数平均分子量（ M_n ）を満足するよう、ジエン系重合体ブロックAおよび水添ジエン系重合体ブロックBの数平均分子量（ M_n ）に応じて適宜設定することができ、通常１～１０の範囲であり、１～５の範囲が好ましく、１～３の範囲がより好ましい。また、本発明で使用するブロック共重合体（３）は、重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ）の比で表される分子量分布が１．０～１．５の範囲内であることが好ましい。なお、ここでいう数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定したポリスチレン換算

の数平均分子量および重量平均分子量である。

また、本発明で使用するブロック共重合体（3）は、本発明の効果を損なわない範囲でその主鎖末端または側鎖に水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を有していてもよい。さらに、本発明で使用するブロック共重合体（3）は、1, 2-ジブロモエタン、四塩化ケイ素、四塩化スズなどのカップリング剤に由来する部分構造を分子主鎖中に有していてもよい。

ブロック共重合体（3）の合成法は特に限られるものではないが、例えば、末端に官能基を有するジエン系重合体ブロックAおよび水添ジエン系重合体ブロックBを別途合成した後に、かかる官能基同士をカップリング反応させることによって製造できる。例えば、末端に水酸基を有するジエン系重合体ブロックAを、共役ジエン化合物（および必要に応じてスチレンなどのビニル芳香族化合物）を従来既知の方法でアニオン重合させてアニオン重合停止時にエチレンオキシドを添加することにより合成し、一方、末端水酸基を有する水添ジエン系重合体ブロックBを、共役ジエン化合物（および必要に応じてスチレンなどのビニル芳香族化合物）を従来既知の方法でアニオン重合させてアニオン重合停止時にエチレンオキシドを添加し、次いで得られた重合体を水添することにより合成し、その後両者をジイソシアネートでカップリング反応させることにより製造できる。また、後述するように、ジエン系重合体ブロックA、および水添ジエン系重合体ブロックBの前駆体となるジエン系重合体ブロックを逐次アニオン重合して形成し、その後水素添加（水添）反応することにより製造することもできる。

ブロック共重合体（3）を得るためにアニオン重合法を採用する場合においては、乾燥アルゴン、窒素などの不活性ガス下で、重合温度として -100°C ～ $+100^{\circ}\text{C}$ の範囲内、重合時間として0.01～200時間の範囲内、重合開始剤として、金属ナトリウム、金属リチウムなどのアルカリ金属；メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウムなどの有機アルカリ金属化合物などを開始剤として用いて、ジエン系重合体ブロックA、および水添ジエン系重合体ブロックBの前駆体となるジエン系重合体ブロックをそれぞれ形

成させるための共役ジエン化合物（および必要に応じてスチレンなどのビニル芳香族化合物）を逐次添加してアニオン重合させる方法で行うことができる。かかる方法では、通常のアニオン重合で使用可能な溶媒、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどから一種または2種以上を適宜選択して用いることができる。

また、ジエン系重合体ブロックA、および水添ジエン系重合体ブロックBの前駆体となるジエン系重合体ブロックをそれぞれ形成させるための一連のアニオン重合の際には、ブタジエン単位、イソプレン単位の結合様式（1，2-結合、1，4-結合、3，4-結合など）の割合を制御するために、重合前もしくは重合途中で適宜、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類；トリエチルアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類などの添加剤を加えてもよい。

次いで、上記したアニオン重合をすることによって得られたジエン系重合体を水素添加（水添）反応することによって、水添ジエン系重合体ブロックBを形成し、ブロック共重合体（3）を得る。水素添加反応は、公知の方法に準じ、Pt、Pd、Ru、Rh、Niなどの金属をカーボン、アルミナ、ケイソウ土などの担体に担持させてなる担持触媒；ラネーニッケル；遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物などとの組み合わせからなるチーグラ系触媒；有機チタン化合物と有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物などを組み合わせてなるメタロセン系触媒などの水素添加触媒の存在下、ヘキサン、シクロヘキサンなどの水素添加反応に対して不活性な溶媒中において該ジエン系重合体を水素添加することによって行うことができる。

なお、上記のように、ジエン系重合体ブロックA、水添ジエン系重合体ブロックBの前駆体となるジエン系重合体ブロックを逐次形成した後、水添する場合には、ジエン系重合体ブロックAが水添されるのを抑制しつつ、水添ジエン系重合体ブロックBの前駆体となるジエン系重合体ブロックの水添反応を進行させるために、トリエチルアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン

などのアミン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を添加して水添を行うことが可能である。

本発明で使用するブロック共重合体（3）中における各ブロックの含有量は特に限定されないが、分散特性の改善効果およびゴム相の界面の接着性の改善効果の観点からは、ジエン系重合体ブロックAの含有量（ブロック共重合体（3）中に複数個のジエン系重合体ブロックAが存在する場合にはそれらの和）は水素添加前の状態において20～80質量%の範囲であるのが好ましく、一方水添ジエン系重合体ブロックBの含有量（ブロック共重合体（3）中に複数個の水添ジエン系重合体ブロックBが存在する場合にはそれらの和）は水素添加前の状態において80～20質量%の範囲であることが好ましい。

水素添加反応の反応圧力、反応温度および反応時間については特に限定はないが、通常、水素圧力としては0.01～20MPaの範囲、反応温度としては10～250℃の範囲、反応時間としては0.1～200時間の範囲が採用される。

上記の水素添加反応後、得られた反応混合物からのブロック共重合体（3）の取得方法は特に限定されないが、例えば、ブロック共重合体（3）を含む反応混合物をメタノールなどの貧溶媒と接触させることにより凝固させ、凝固物を取り出し、それを予備乾燥させた後、加熱あるいは減圧下に乾燥させることによって、ブロック共重合体（3）を得ることができる。

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム（1）および高飽和ゴム（2）の合計質量100質量部に対し、ブロック共重合体（3）を0.1～25質量部含むことを特徴とする。好ましくは、ブロック共重合体（3）の含有量はジエン系ゴム（1）および高飽和ゴム（2）の合計質量100質量部に対して0.5～20質量部の範囲であり、より好ましくは1～15質量部の範囲である。ブロック共重合体（3）がジエン系ゴム（1）および高飽和ゴム（2）の合計質量100質量部に対して0.1質量部より少ない場合、また25質量部より多い場合には、いずれも分散特性の改良効果、界面の接着改善効果が乏しくなる。

本発明のゴム組成物は、一般的に用いられる混練方法を適用することにより製

造でき、ジエン系ゴム（１）、高飽和ゴム（２）およびブロック共重合体（３）の所定量を例えばブラベンダー、パンバリーミキサー、ロール混練機などを用いて混練することで得られる。

また、本発明のゴム組成物には、本配合の特性を損なわない範囲で、通常ゴム組成物を補強する目的で添加する補強剤、例えばカーボンブラックやシリカなどをさらに添加することができる。

次に、本発明の架橋性ゴム組成物について説明する。かかる架橋性ゴム組成物に含有させることのできる架橋剤は、通常ゴムの架橋に用いられているものを特に制限なく使用することができ、例えば硫黄、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などの硫黄架橋剤；シクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシイソブチレート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ*tert*-ブチルパーオキシド、１，３-ビス（*tert*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼンなどの有機過酸化物架橋剤などを挙げることができる。架橋剤の使用量は、ジエン系ゴム（１）、高飽和ゴム（２）およびブロック共重合体（３）の合計量１００質量部に対して通常０．０５～１０質量部の範囲であることが好ましく、０．１～５質量部の範囲であることがより好ましい。

本発明の架橋性ゴム組成物には、必要に応じて、架橋促進剤や架橋助剤をさらに配合してもよい。かかる架橋促進剤や架橋助剤は特に限定されず、用いる架橋剤に応じて適宜選択して使用することができる。架橋促進剤としては、例えば、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系促進剤；２-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィドなどのチアゾール系促進剤；*N*-シクロヘキシル-２-ベンゾチアジルスルフェンアミド、*N*-*tert*-ブチル-２-ベンゾチアジルスルフェンアミド、*N*-オキシジエチレン-２-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系促進剤などが挙げられる。

これらの架橋促進剤は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

また、架橋助剤としては酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物；水酸化カルシウムなどの金属水酸化物；炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛などの金属炭酸塩；ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸の金属塩；エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、N，N-*m*-フェレンジマレイミド、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。これらの架橋助剤は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

なお、本発明の架橋性ゴム組成物には、その性能を損なわない範囲で、各種オイル、老化防止剤、充填剤、可塑化剤、軟化剤などの各種配合剤をさらに配合することもできる。

本発明の架橋性ゴム組成物は、一般的に用いられる混練方法を適用することにより製造でき、ジエン系ゴム（1）、高飽和ゴム（2）およびブロック共重合体（3）の所定量に対して架橋剤、また必要に応じて架橋促進剤、架橋助剤などを添加することで得られる。また、かかる架橋性ゴム組成物を例えばプレス成形機による架橋、または型架橋することによって架橋物を得ることができる。

本発明のゴム組成物は、混和性に優れてゴム相の界面の接着性が改善されていることから、引張特性に優れかつ屈曲特性が向上する。本発明のゴム組成物は、さらに架橋を施して加硫ゴムとしても、その特性が維持されるので、タイヤ用途、工業用ベルト、工業用ゴムホースなどの工業用部材用途などに好適に使用することができる。

以下、本発明を実施例で具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

参考例1

窒素置換を行った容量5リットルのオートクレーブ中に、脱気、脱水処理したシクロヘキサン2160gおよびs-ブチルリチウム6.2gを仕込んだ後、50℃まで昇温しイソプレン545gを添加し、3時間重合を行った。反応液の一

部をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で生成物を分析したところ、ポリスチレン（PSt）換算の数平均分子量（ M_n ）＝94800、重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）＝1.02のポリイソプレンが生成したことが分かった。

引き続き、上記の反応液に脱気、脱水処理したテトラヒドロフラン13.0gを添加し、次いでブタジエン545gを加えて50℃で4時間重合を行った。重合溶液にメタノール15.5gを添加し重合を停止させた後に、反応液の一部をサンプリングし、GPCで分析したところ、得られたポリイソプレンーポリブタジエンジブロック共重合体は $M_n=192500$ 、 $M_w/M_n=1.16$ であり、また $^1\text{H-NMR}$ 分析により、ポリブタジエンブロック中の1,2-結合量＝50%であることがわかった。

上記反応液の一部をメタノール中に注いで重合体を凝固させ、凝固物を濾過により回収して80℃で12時間乾燥した。得られたポリイソプレンーポリブタジエンジブロック共重合体575gをシクロヘキサン2050gに溶解させ、この溶液にオクチル酸ニッケルおよびトリイソブチルアルミニウムからなる水素添加触媒2.0g、およびN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン0.37gを加えて70℃に昇温した後、1MPaになるまで水素を系内に供給し、この条件下で5.5時間反応させた。反応液を室温まで冷却した後、蒸留水2610gで5回洗浄し、メタノール23700g中に注いで重合体を凝固させた。凝固した生成物を濾過により回収し、さらに減圧下、80℃で12時間乾燥することによって生成物575gを得た。

得られた生成物をGPCおよび $^1\text{H-NMR}$ で分析したところ、ポリブタジエンブロックに含まれる炭素－炭素二重結合（不飽和結合）の93%が水素添加されて飽和結合に変換され、ポリイソプレンブロックに含まれる炭素－炭素二重結合（不飽和結合）の94%が水素添加されずに残存しており、ポリイソプレンブロック50質量%、ポリブタジエンの水素添加物（水添ポリブタジエン）ブロック50質量%である $M_n=192800$ 、 $M_w/M_n=1.20$ のポリイソプレ

ン-水添ポリブタジエンのジブロック重合体（以下、このジブロック共重合体をIR-EB（1）と略記する）であることが確認できた。

参考例 2

窒素置換を行った容量5リットルのオートクレーブ中に、脱気、脱水処理したシクロヘキサン2400gおよびs-ブチルリチウム3.0gを仕込んだ後、50℃まで昇温しイソプレン350gを添加し、3時間重合を行った。反応液の一部をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で生成物を分析したところ、ポリスチレン（PSt）換算の数平均分子量（ M_n ）=93900、重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）=1.02のポリイソプレンが生成したことが分かった。

引き続き、上記の反応液に脱気、脱水処理したN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン3.0gを添加し、次いでブタジエン350gを加えて50℃で4時間重合を行った。重合溶液にメタノール15.5gを添加し重合を停止させた後に、反応液の一部をサンプリングし、GPCで分析したところ、得られたポリイソプレン-ポリブタジエンジブロック共重合体は $M_n=177200$ 、 $M_w/M_n=1.16$ であり、また $^1\text{H-NMR}$ 分析により、ポリブタジエンブロック中の1,2-結合量=66%であることがわかった。この反応液を参考例1と同様にしてメタノール中に注いで重合体を単離し、次いで水素添加反応、洗浄、凝固させることにより、生成物450gを得た。

得られた生成物をGPCおよび $^1\text{H-NMR}$ で分析したところ、ポリブタジエンブロックに含まれる炭素-炭素二重結合（不飽和結合）の95%が水素添加されて飽和結合に変換され、ポリイソプレンブロックに含まれる炭素-炭素二重結合（不飽和結合）の84%が水素添加されずに残存しており、ポリイソプレンブロック50質量%、ポリブタジエンの水素添加物（水添ポリブタジエン）ブロック50質量%である $M_n=178000$ 、 $M_w/M_n=1.20$ のポリイソプレン-水添ポリブタジエンのジブロック重合体（以下、このジブロック共重合体をIR-EB（2）と略記する）であることが確認できた。

実施例 1

天然ゴム (NR ; RSS # 1、リブドスモークドシート)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM ; 三井石油化学 (株) 製、商品名 : EPT 4045、エチリデンノルボルネンタイプ、ヨウ素価 24) および参考例 1 の方法で得られた IR-EB (1) を、表 1 に示す配合比 (質量比) でブラベンダーを用いて 50℃、100 rpm で 5 分間混練することによりゴム組成物を得た。

得られたゴム組成物を 100℃、1 分間の条件でプレスして厚さ 2 mm のダンベル状 5 号形試験片を作製し、JIS K-6251 に準拠して引張試験を行って 100% モジュラス、破断強度、破断伸びを測定した。また、得られたゴム組成物の一部を凍結マイクロトームで切削し、四酸化オスミウムで染色した後 (天然ゴム部分のみが染色される)、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行ってゴム成分の分散状態を観察し、EPDM の平均分散粒径を求めた。結果を表 1 に示す。

比較例 1

IR-EB (1) を加えず、NR および EPDM のみからなるゴム組成物を実施例 1 と同様にして調製し、実施例 1 と同様にして引張試験、SEM による観察を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

| | | 実施例 1 | 比較例 1 |
|--------|--------------------|-------|-------|
| 配 合 | NR ¹⁾ | 70 | 70 |
| | EPDM ²⁾ | 30 | 30 |
| | IR-EB (1) | 10 | |
| 引張試験 | 100% モジュラス (MPa) | 0.09 | 0.08 |
| | 破断強度 (MPa) | 0.05 | 0.05 |
| | 破断伸び (%) | 700 | 240 |
| SEM 観察 | 平均分散粒径 (μm) | 0.5 | 1.5 |

1) NR : RSS # 1 リブドスモークドシート

2) EPDM : 三井石油化学 (株) 製「EPT 4045」
エチリデンノルボルネンタイプ ヨウ素価 24

SEM による観察の結果、EPDM の平均分散粒径が比較例 1 では 1.5 μm

であるのに対し、実施例1では0.5 μ mであり、IR-E B(1)を添加することによって、ブラベンダーの様に比較的トルクが小さく機械的分散能力の低い混練機を用いても分散粒子径を小粒径化することができた。

また、引張試験結果を比較すると、実施例1で得られたゴム組成物はIR-E B(1)の添加により伸びが向上し、かつ他の力学物性の低下はほとんど見られないことが分かる。

実施例2

NR(RSS#1、リブドスモークドシート)、EPDM(三井石油化学(株)製、商品名:EPT4045、エチリデンノルボルネンタイプ、ヨウ素価24)、参考例1の方法で得られたIR-E B(1)、カーボンブラック、亜鉛華およびステアリン酸を表2に示す配合比(質量比)でバンバリーミキサーにて100 $^{\circ}$ C、4分混練した。次いで、得られた混練物に、硫黄および架橋促進剤[商品名「ノクセラ C Z」(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)、大内新興社製]、老化防止剤[商品名「ノクラック 810NA」(N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)、大内新興社製]を表2に示す配合量比でオープンロールで混合し、150 $^{\circ}$ C、10分プレスすることで架橋し、厚さ2mmの架橋ゴムシートを得た。

得られた架橋ゴムシートの硬度をJIS K-6250に準拠してタイプAのデュロメータで測定した。一方、得られた架橋ゴムシートから打ち抜きによりダンベル状5号形試験片を作製し、JIS K-6251に準拠して引張試験を行って100%モジュラス、300%モジュラス、破断強度、破断伸びを測定した。また、得られた架橋ゴムシートよりJIS K-6260に準拠して試験片を作製し、試験片中央のくぼみ部分に2mmの切れ込みを入れて、JIS K-6260に準拠して屈曲亀裂成長試験を行い、長さ8mmまで亀裂が成長するまでの屈曲回数をサンプル数2の平均値で評価した。さらに、得られた架橋ゴムシートより、JIS K-6260に準拠して試験片を作製して屈曲亀裂発生試験を行い、屈曲回数8000回における試験片の表面状態をJIS記載の級数によ

て評価した（2級：（a）“針穴”が11個以上のとき、または（b）“針穴”が10個以下のときでも“針穴”より大きな亀裂が1個、又はそれ以上あるときで、亀裂長さが0.5mm未満のときのいずれかに相当。3級：“針穴”が1個でも亀裂長さが0.5mm以上1.0mm未満のときに相当。）。硬度、引張試験、屈曲亀裂成長試験、屈曲亀裂発生試験の結果を表2にまとめて示す。

比較例2

I R - E B (1) を添加しなかった以外は実施例2と同様の操作を行い架橋ゴムシートを得た。得られた架橋ゴムシートの硬度、引張試験、屈曲亀裂成長試験、屈曲亀裂発生試験の結果を表2にまとめて示す。

表 2

| | | 実施例2 | 比較例2 |
|-----------|------------------------------|---------|------|
| 配 合 | N R ¹⁾ | 70 | 70 |
| | E P D M ²⁾ | 30 | 30 |
| | I R - E B (1) | 10 | |
| | カーボンブラック H A F ³⁾ | 50 | 50 |
| | 亜鉛華 | 5 | 5 |
| | ステアリン酸 | 3 | 3 |
| | 硫黄 | 2 | 2 |
| | ノクラック 810N A ⁴⁾ | 1 | 1 |
| | ノクセラー C Z ⁵⁾ | 1.5 | 1.5 |
| 引張試験 | 100%モジュラス(M P a) | 3.6 | 4.0 |
| | 300%モジュラス(M P a) | 14.5 | 16.4 |
| | 破断強度(M P a) | 17.4 | 18.0 |
| | 破断伸び(%) | 370 | 340 |
| 硬度(JIS A) | | 71 | 72 |
| 屈曲亀裂成長試験 | 屈曲回数 | >100000 | 2500 |
| 屈曲亀裂発生試験 | 屈曲回数80000回時の試験片の状態 | 2級 | 3級 |

1) NR: RSS#1 リブドスモークドシート

2) EPDM: 三井石油化学(株)製「EPT4045」

エチリデンノルボルネンタイプ ヨウ素価 24

3) 補強剤

4) 老化防止剤

(大内新興社製、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)

5) 架橋促進剤

(大内新興社製、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)

表2より、実施例2で得られた架橋ゴムと比較例2で得られた架橋ゴムの物性を比較すると、力学物性および硬度はほとんど同等であるが、実施例2で得られた架橋ゴムは屈曲亀裂成長試験および屈曲亀裂発生試験において、比較例2で得られた架橋ゴムに比べて顕著に優れることが分かる。

実施例3～4

天然ゴム（NR；RSS#3、リブドスモークドシート）、ブチルゴム（エクソンケミカル社製、商品名「EXXPRO 3745」、p-メチルスチレン共重合ブチルゴムの臭素化物）および参考例1～2の方法で得られたIR-EB（1）もしくはIR-EB（2）を、表3に示す配合比（質量比）でプラベンダーを用いて50℃、100rpmで5分間混練することによりゴム組成物を得た。

得られたゴム組成物の一部を凍結マイクロトームで切削し、四酸化オスミウムで染色した後（天然ゴム部分のみが染色される）、SEMによる観察を行ってゴム成分の分散状態を観察し、EPDMの平均分散粒径を求めた。結果を表3に示す。

比較例3

NRおよびブチルゴムのみからなるゴム組成物を実施例3～4と同様にして調製し、実施例3～4と同様にしてSEMによる観察を行った。結果を表3に示す。

SEMによる観察の結果、ブチルゴムの平均分散粒径が比較例3では1.0μmであるのに対し、実施例3では0.3μm、実施例4では0.2μmであり、IR-EB（1）またはIR-EB（2）を添加することによって、分散粒子径を小粒径化することができた。

表 3

| | | 実施例3 | 実施例4 | 比較例3 |
|-------|---------------------|------|------|------|
| 配 合 | NR ¹⁾ | 63 | 63 | 70 |
| | ブチルゴム ²⁾ | 27 | 27 | 30 |
| | IR-EB（1） | 10 | | |
| | IR-EB（2） | | 10 | |
| SEM観察 | 平均分散粒径(μm) | 0.3 | 0.2 | 1.0 |

1) NR：RSS#3 リブドスモークドシート

2) ブチルゴム：エクソンケミカル社製「EXXPRO 3745」

実施例 5～6

NR (RSS # 3、リブドスモークドシート)、ブチルゴム (エクソンケミカル社製、商品名「EXXPRO 3745」、p-メチルスチレン共重合ブチルゴムの臭素化物)、参考例 1～2 の方法で得られた IR-EB (1) もしくは IR-EB (2)、カーボンブラック、亜鉛華およびステアリン酸を表 4 に示す配合比でバンパリーミキサーにて 75℃、5 分混練した。次いで、得られた混練物に、硫黄および架橋促進剤 [商品名「ノクセラー NS」(N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)、大内新興社製]、老化防止剤 [商品名「ノクラック 6C」(N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン)、大内新興社製] を表 4 に示す配合比 (質量比) でオープンロールで混合し、150℃、15 分プレスすることで架橋し、厚さ 2 mm の架橋ゴムシートを得た。

得られた架橋ゴムシートを用いて、実施例 2 と同様にして硬度測定、引張試験および屈曲亀裂成長試験を行った。また、得られた架橋ゴムシートより、JIS K-6260 に準拠して試験片を作製して屈曲亀裂発生試験を行い、JIS 記載の級数が 3 級 (“針穴” が 1 個でも亀裂長さが 0.5 mm 以上 1.0 mm 未満) に達するまでの屈曲回数をサンプル数 2 の平均値で評価した。硬度、引張試験、屈曲亀裂成長試験、屈曲亀裂発生試験の結果を表 4 にまとめて示す。

比較例 4

IR-EB (1) もしくは IR-EB (2) を添加しなかった以外は実施例 5～6 と同様の操作を行い架橋ゴムシートを得た。得られた架橋ゴムシートの硬度、引張試験、屈曲亀裂成長試験、屈曲亀裂発生試験を実施例 5～6 と同様にして行った。結果を表 4 にまとめて示す。

表 4 より、実施例 5 および実施例 6 で得られた架橋ゴムと比較例 4 で得られた架橋ゴムの物性を比較すると、力学物性および硬度はほとんど同等であるが、実施例 5 および実施例 6 で得られた架橋ゴムは屈曲亀裂成長試験および屈曲亀裂発生試験において、比較例 4 で得られた架橋ゴムに比べ顕著に優れることが分かる。

表 4

| | | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 4 |
|-----------|----------------------------|--------|--------|--------|
| 配 合 | NR ¹⁾ | 63 | 63 | 70 |
| | ブチルゴム ²⁾ | 27 | 27 | 30 |
| | IR-E B (1) | 10 | | |
| | IR-E B (2) | | 10 | |
| | カーボンブラック HAF ³⁾ | 50 | 50 | 50 |
| | 亜鉛華 | 3 | 3 | 3 |
| | ステアリン酸 | 2 | 2 | 2 |
| | 硫黄 | 2 | 2 | 2 |
| | ノクラック 6C ⁴⁾ | 2 | 2 | 2 |
| | ノクセラー NS ⁵⁾ | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 引張試験 | 100%モジュラス(MPa) | 4.1 | 4.1 | 4.1 |
| | 300%モジュラス(MPa) | 17.8 | 18.0 | 18.0 |
| | 破断強度(MPa) | 19.5 | 19.4 | 19.5 |
| | 破断伸び (%) | 380 | 390 | 380 |
| 硬度(JIS A) | | 70 | 70 | 69 |
| 屈曲亀裂成長試験 | 屈曲回数 | 8,000 | 10,000 | 2,000 |
| 屈曲亀裂発生試験 | 屈曲回数 | 82,000 | 79,000 | 30,000 |

1) NR: RSS #3 リブドスモークドシート

2) ブチルゴム: エクソンケミカル社製「EXXPRO 3745」

3) 補強剤

4) 老化防止剤

(大内新興社製、N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン)

5) 架橋促進剤

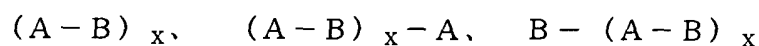
(大内新興社製、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

産業上の利用可能性

本発明によれば、ジエン系ゴムと高飽和ゴム相互間の混和性、すなわち分散特性を改良し、かつ界面の接着性が改善され、引張特性および屈曲特性に優れるゴム組成物、架橋性ゴム組成物および架橋物を得ることができる。

請求の範囲

1. (1) ジエン系ゴム、(2) 高飽和ゴム、(3) ジエン系重合体ブロック A および水添ジエン系重合体ブロック B から構成されてかつ



(式中、x はいずれも 1 以上の整数を表す。)

のいずれかの一次構造を有するブロック共重合体、を含んでなるゴム組成物であって、ジエン系ゴム (1) および高飽和ゴム (2) の合計質量 100 質量部に対し、ブロック共重合体 (3) を 0.1 ~ 25 質量部含むことを特徴とするゴム組成物。

2. 請求の範囲第 1 項記載のゴム組成物と架橋剤を含有することを特徴とする架橋性ゴム組成物。

3. 請求の範囲第 2 項記載の架橋性ゴム組成物を架橋してなる架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C08L9/00, 23/16, 23/22, 53/00

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)
 Int.Cl⁷ C08L9/00-21/02, 23/16, 23/22, 53/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 11-335498 A (JSR Corp.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims (Family: none) | 1-3 |
| A | JP 8-109288 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 30 April, 1996 (30.04.96), Claims (Family: none) | 1-3 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

Date of the actual completion of the international search
 28 August, 2002 (28.08.02)


Date of mailing of the international search report
 10 September, 2002 (10.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | |
|--|---|--|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L9/00, 23/16, 23/22. 53/00 | | |
| 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)) Int. Cl ⁷ C08L9/00-21/02; 23/16, 23/22. 53/00 | | |
| 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 | | |
| 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) | | |
| 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 請求の範囲の番号 |
| A | JP 11-335498 A(ジェイエスアール株式会社)1999. 12. 07, 特許請求 の範囲 (ファミリーなし) | 1-3 |
| A | JP 8-109288 A(日本合成ゴム株式会社)1996. 04. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-3 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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矛盾するものではなく、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 28. 08. 02 | 国際調査報告の発送日 10.09.02 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子 | 4 J 8 4 1 6  |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 3455 | | |