

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5376474号
(P5376474)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 15/00	(2006.01)	CO8L 15/00
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2011-526959 (P2011-526959)	(73) 特許権者	505006666
(86) (22) 出願日	平成21年9月10日 (2009.9.10)		ランクセス・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2012-502172 (P2012-502172A)		アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア州 1
(43) 公表日	平成24年1月26日 (2012.1.26)		5275-1112 ビッツバーグ リド
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/056465		ク パーク ウェスト ドライヴ 111
(87) 国際公開番号	W02010/030747	(73) 特許権者	505422707
(87) 国際公開日	平成22年3月18日 (2010.3.18)		ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ
審査請求日	平成23年5月10日 (2011.5.10)		ーハー
(31) 優先権主張番号	61/096,356		ドイツ・50569・ケルン・ケネディプ
(32) 優先日	平成20年9月12日 (2008.9.12)		ラッツ・1
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 優れた加工性および腐食性流体に対する抵抗性を有し、極めて高い充填剤レベルを有する HNB R 組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

55 (ML (1+4) @ 100) より低いムーニー粘度を有する水素化ニトリルゴム (HNB R) および充填剤を含むエラストマー組成物であって、前記充填剤が、カーボンブラックであり、100重量部のゴムあたり250～500重量部の量で存在している、組成物。

【請求項 2】

前記水素化ニトリルゴムが、30 (ML (1+4) @ 100) より低いムーニー粘度を有している、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記水素化ニトリルゴムが、10 (ML (1+4) @ 100) より低いムーニー粘度を有している、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記充填剤が、100重量部のゴムあたり250～350重量部の範囲内の量で存在している、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記水素化ニトリルゴムが、カルボキシル化されている、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記水素化ニトリルゴムが、39%より高いアクリロニトリル含量 (ACN) を有している、請求項 1 に記載の組成物。

10

20

【請求項 7】

前記水素化ニトリルゴムが、43%より高いアクリロニトリル含量(ACN)を有している、請求項6に記載の組成物。

【請求項 8】

前記水素化ニトリルゴムが、完全に飽和されていて、1%未満の残存二重結合しか有しない、請求項6に記載の組成物。

【請求項 9】

請求項1に記載の組成物で成形された物品であって、前記物品が、優れた加工性、ならびに流体および燃料油に対する抵抗性を有している、物品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、(好ましくは水素化された)ニトリルゴムおよび充填剤を含む、エラストマー組成物に関する。本発明による組成物は、高い充填剤レベル、優れた加工性、ならびに公知の水素化ニトリルゴム組成物に比較して腐食性流体および燃料油に対する極めて良好な抵抗性を有する。

【背景技術】

【0002】

自動車産業、重工業、および化学産業においては、腐食性のオイルおよび燃料油に対する改良された抵抗性を有する高性能エラストマーが、常に求められている。水素化ニトリルブタジエンゴム(HNBR)は、自動車産業、化学産業および重工業、ならびに油井探鉱および採掘など、各種の要求が厳しい工業的用途において使用される高性能特殊エラストマーである。HNBRは、ニトリルゴムにおける二重結合を選択的に水素化することによって製造される。それは、以下のようなユニークな性質を併せ持っている：高温においても高い引張強さおよび極めて良好な機械的性質、優れた耐摩耗性、低い圧縮永久歪み、優れた耐熱性、極めて良好な耐オゾン性、耐候性、および耐高エネルギー放射線性、蒸気およびガスに対する低い透過性。さらにHNBRは、オイル、流体、ディーゼル、燃料油、サワーガソリン、腐食性のアルカリ性添加剤を含む潤滑油に対する極めて良好な抵抗性、さらには硫化水素、アミン、および腐食抑制剤が存在している場合においても、原油に対する良好な抵抗性を有している。

20

30

【0003】

LANXESSに譲渡された、(特許文献1)；(特許文献2)；および(特許文献3)は、新規なHNBR技術をゴム産業に最近導入したが、その技術によって、従来は商業的に生産することが不可能であった、低粘度のHNBRポリマーを製造することが可能となった。その商業的製品は、LANXESSによってTHERBAN(登録商標)Advanced Technology(AT)の商品名で販売されている。それらの低ムーニー粘度HNBRグレードは、標準的なHNBR製品よりも、下記のような優れたいくつかの利点を有している；HNBRポリマーでは公知の物理的性質をしながらも、改良された加工性の利点がそれにプラスされる；優れた機械的性質を維持しながらも、狭い分子量分布が組み合わされる；ブラック組入時間が早くなり、混合温度が低くてもよい；射出成形において、型充填速度が速くなり、サイクル時間が短縮される；押出成形において、生産量が増大し、表面が滑らかでエッジ部がシャープなコンパウンド物が得られる；より高い充填剤レベルを使用することによって、コンパウンド物のコストを下げることもできる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第7,381,781号明細書

【特許文献2】米国特許第6,841,623号明細書

【特許文献3】米国特許第6,780,939号明細書

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、極めて高い充填剤レベルを有し、その結果として、極めて良好な機械的性質、加工性、ならびにニトリルポリマーに対して腐食性であることが公知の流体、たとえばメチルエチルケトン（MEK）、トルエン、およびある種の燃料油の中における特に優れた抵抗性および最小限の膨潤性を有する新規なHNBR組成物を提供する。そのような組成物およびそれらの性質は、当業者にはこれまで知られていない。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、（好ましくは水素化された）ニトリルゴムおよび充填剤を含む、エラストマー組成物に関する。本発明による組成物は、高い充填剤レベル、優れた加工性、ならびに公知のHNBR組成物に比較して腐食性流体および燃料油に対する極めて良好な抵抗性を有する。

【0007】

本発明はさらに、高アクリロニトリルで低ムーニー粘度のHNBRポリマーと高い充填剤レベルを含む、新規なHNBR組成物も提供する。そうして得られた組成物は、極めて良好な機械的性質、加工性、ならびにニトリルポリマーに対して腐食性であることが公知の流体、たとえばメチルエチルケトン（MEK）およびトルエンの中における特に優れた抵抗性および最小限の膨潤性を有する。本発明の新規なHNBR組成物によって、それらの媒体、さらには各種の燃料油たとえば、ガソリン、フレックスフューエル、およびバイオディーゼルに対する抵抗性を必要とする新規な用途において、HNBRを使用することが可能となる。そのような組成物およびそれらの性質は、当業者にはこれまで知られていない。

【発明を実施するための形態】

【0008】

したがって、本発明は、（好ましくは水素化された）ニトリルゴム、および充填剤を含むエラストマー組成物を提供する。

【0009】

本明細書全体を通して使用する場合、「ニトリルゴム」またはNBRという用語は、広い意味合いを有するものとし、少なくとも1種の共役ジエン、少なくとも1種の α 、 β -不飽和ニトリル、および場合によってはさらなる1種または複数の共重合性モノマーから誘導される繰り返し単位を有するコポリマーが包含されていることを意味している。その共役ジエンは、各種公知の共役ジエン、たとえば $C_4 \sim C_6$ 共役ジエンであってよい。好ましい共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、2,3-ジメチルブタジエン、およびそれらの混合物が挙げられる。より好ましい $C_4 \sim C_6$ 共役ジエンは、ブタジエン、イソプレン、およびそれらの混合物である。最も好ましい $C_4 \sim C_6$ 共役ジエンは、ブタジエンである。その α 、 β -不飽和ニトリルは、各種公知の α 、 β -不飽和ニトリル、たとえば $C_3 \sim C_5$ α 、 β -不飽和ニトリルであってよい。好ましい $C_3 \sim C_5$ α 、 β -不飽和ニトリルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、およびそれらの混合物が挙げられる。最も好ましい $C_3 \sim C_5$ α 、 β -不飽和ニトリルは、アクリロニトリルである。上述のモノマーを重合させてニトリルゴムを調製することは、当業者には周知であり、文献（すなわち、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961）に極めて詳しく記載されている。

【0010】

本発明における水素化とは、出発のニトリルポリマー/NBRの中に存在している残存二重結合（RDB）の50%を超えるものが水素化される、好ましくはRDBの90%を超えるものが水素化される、より好ましくはRDBの95%を超えるものが水素化される

10

20

30

40

50

、最も好ましくはRDBの99%を超えるものが水素化されると理解するのが好ましい。ニトリルゴムの水素化は当業者には周知であって、たとえば、米国特許第3,700,637号明細書、米国特許第4,464,515号明細書、および米国特許第4,503,196号明細書に記載されている。

【0011】

本発明にはさらに、カルボキシル化ニトリルゴムの使用も含まれている。本明細書全体を通して使用する場合、「カルボキシル化ニトリルゴム」またはXNBRという用語は、広い意味合いを有するものとし、少なくとも1種の共役ジエン、少なくとも1種の α , β -不飽和ニトリル、少なくとも1種のアルファ-ベータ-不飽和カルボン酸もしくはアルファ-ベータ-不飽和カルボン酸誘導体、および場合によってはさらなる1種または複数の共重合性モノマーの α , β -不飽和モノ-もしくはジ-カルボン酸、またはそれらのエステルもしくはアミドから誘導される繰り返し単位を有するコポリマーが包含されていることを意味している。ここにおいて好ましい α , β -不飽和モノ-もしくはジ-カルボン酸は、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、およびメタクリル酸である。 α , β -不飽和カルボン酸の使用される好ましいエステルは、それらのアルキルエステルおよびアルコキシアルキルエステルである。特に好ましいその α , β -不飽和カルボン酸のエステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、およびアクリル酸オクチルである。

【0012】

本発明における好適なニトリルゴムとしては、低ムーニー粘度の水素化ニトリルゴムが挙げられる。好適なゴムは、55 (ML 1+4 100°C) 未満のムーニー粘度を有している。その低ムーニー粘度のポリマーが、0~55の間のムーニー粘度を有しているのが好ましい。その低ムーニー粘度のポリマーが、5~50の間のムーニー粘度を有していればより好ましく、10~40の間であれば最も好ましい。さらにより好ましくは、その低ムーニー粘度のポリマーが30未満のムーニー粘度を有し、10未満であればさらにより好ましい。好適な低ムーニー粘度のポリマーは、米国特許第7,381,781号明細書、米国特許第6,841,623号明細書、および米国特許第6,780,939号明細書に記載のプロセスによって調製することができる。それらの主題は、引用することにより本明細書に取り入れたものとする。

【0013】

本発明において好適なニトリルゴムでは、受容可能な程度の流体抵抗性および燃料油抵抗性を得るためには、中から高のアクリロニトリル含量 (ACN) を有しているべきである。本発明におけるニトリルゴムは、好ましくは15%より高い、より好ましくは30%より高い、さらにより好ましくは39%より高い、最も好ましくは43%より高いアクリロニトリル含量を有する。好適なニトリルゴムは、部分的または全面的に水素化されていて、10%未満の残存二重結合を含む。そのニトリルゴムが完全に飽和されていて、1%未満の残存二重結合しか有していないのが好ましい。

【0014】

本発明の組成には、高い白色充填剤レベルおよび/または黒色充填剤レベルを含めて、高い充填剤レベルの使用が含まれている。本発明においては、黒色充填剤たとえばカーボンブラックは、その組成物中に、200~500 phr (= 100部のゴムあたりの部数) の範囲、好ましくは250~350 phrの範囲の量で存在している。本発明において有用なカーボンブラックは、ランプブラックプロセス、ファーネスブラックプロセスまたはガスブラックプロセスによって調製したものが好ましく、また20~200 m²/gの範囲のBET比表面積 (DIN 66 131) を有する、たとえば、SAF、ISAF、HAF、PEF、またはGPFカーボンブラックが好ましい。

【0015】

さらに、本発明の組成には、100 phrを超える白色充填剤の使用も含まれる。本発明において使用するのに好適な白色鉱物質充填剤としては、以下のものが挙げられる：

- たとえば、シリケート溶液の沈降またはハロゲン化ケイ素の火炎加水分解 (f l a m e h y d r o l y s i s) によって調製され、比表面積が $5 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、そして一次粒径が $10 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲である、高分散シリカ；そのシリカは、場合によっては、たとえば、Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、およびTiなどの他の金属酸化物との混合酸化物として存在することもできる；
- BET比表面積が $20 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲で、一次粒子直径が $10 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲である、合成シリケート、たとえばケイ酸アルミニウム、およびアルカリ土類金属のシリケートたとえばケイ酸マグネシウムもしくはケイ酸カルシウム；
- 天然シリケート、たとえばカオリンおよびその他の天然産のシリカ；
- ガラス繊維およびガラス繊維製品（マット、押し物）、またはガラスマイクロスフェア。

10

【0016】

好ましい白色充填剤は、(2:1) から (200:1) までのアスペクト比を有する、非環状または非等軸系 (a c i r c u l a r o r n o n i s o m e t r i c) の物質（クレー、タルク、マイカを含む）である。それらのプレート状の物質のアスペクト比は、そのプレートの面と同じ面積の円の平均直径の、そのプレートの平均厚みに対する比率と定義される。アスペクト比が (2:1) から (20:1) までの、針状の構造がより好ましい。針状および繊維形状の充填剤のアスペクト比は、長さ対直径の比率である。

【0017】

本発明による組成にはさらに、相乗的安定剤系の使用が含まれていてもよい。好適な系としては、米国特許出願公開第2003/176587 (A1) 号明細書、米国特許出願公開第2001/0018479号明細書、米国特許出願公開第2003/0170549号明細書、米国特許出願公開第2004/0992634号明細書、および米国特許出願公開第2005/014352号明細書に開示されているものが挙げられる（それらの特許の主題を、参考として引用し本明細書に組み入れる）。

20

【0018】

本発明による組成にはさらに、酸受容体たとえば、金属酸化物たとえば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、およびアルカリ性のpHを有する炭酸塩の使用も含むことができる。その酸受容体は、本発明の組成物に対して、0~200phr、より好ましくは0~100phr、最も好ましくは0~10phrの範囲の量で添加する。

30

【0019】

本発明におけるゴムエラストマーにはさらに、ゴムのための補助薬剤、たとえば、反応促進剤、加硫促進剤、加硫促進補助剤、抗酸化剤、発泡剤、老化防止剤、熱安定剤、光安定剤、オゾン安定剤、加工助剤、可塑剤、粘着付与剤、発泡剤、染料、顔料、ワックス、増量剤、有機酸、抑制剤、金属酸化物、ならびに活性化剤たとえばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオールなどを含むことができるが、これらはゴム業界においては公知である。それらのゴム助剤は、通常量の量で使われるが、それは、なかんずく、目的とする用途に依存する。通常量は、たとえば0.1~50phrである。

【0020】

40

本発明においては、その組成には、補助薬剤として、0.1~20phrの範囲の有機脂肪酸を含むことができるが、そのようなものとしてはたとえば、一つの分子の中に、1個、2個またはそれ以上の炭素二重結合を有する不飽和脂肪酸が挙げられるが、それが、その分子の中に少なくとも1個の共役炭素-炭素二重結合を有する共役ジエン酸を10重量%以上含んでいれば、より好ましい。それらの脂肪酸は、8~22個、たとえば12~18個の炭素原子を有することができる。例としては、ステアリン酸、パルミチン酸およびオレイン酸、ならびにそれらのカルシウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩が挙げられる。

【0021】

本発明においては、その組成に、補助薬剤として、5~50phrの範囲のアクリレー

50

トを含むことができる。好適なアクリレートは、以下の特許から公知である；欧州特許出願公開第 A 1 - 0 3 1 9 3 2 0 号明細書（特に、p . 3、1 6 ~ 3 5 行）；米国特許第 5 , 2 0 8 , 2 9 4 号明細書（カラム 2、2 5 ~ 4 0 行参照）；および米国特許第 4 , 9 8 3 , 6 7 8 号明細書（特に、カラム 2、4 5 ~ 6 2 行）。参考としては、亜鉛アクリレート、亜鉛ジアクリレートもしくは亜鉛ジメタクリレート、または液状アクリレートたとえば、トリメチロールプロパン - トリメタクリレート（T R I M）、ブタンジオールジメタクリレート（B D M A）、およびエチレングリコールジメタクリレート（E D M A）が挙げられる。異種のアクリレートおよび／またはそれらの金属塩を組み合わせるのも有利であろう。金属アクリレートを、スコーチ抑制剤たとえば、立体障害フェノール（たとえば、メチル - 置換アミノアルキルフェノールたとえば、2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール）と組み合わせるのも有利であろう。

10

【 0 0 2 2 】

抗酸化剤を、本発明によるコンパウンド物を調製している際に使用してもよい。好適な抗酸化剤の例としては、以下のものが挙げられる：p - ジクミルジフェニルアミン（N A U G A R D（登録商標）4 4 5）、V U L K A N O X（登録商標）D D A（ジフェニルアミン誘導体）、V U L K A N O X（登録商標）Z M B 2（メチルメルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩）、V U L K A N O X（登録商標）H S（重合化 1 , 2 - ジヒドロ - 2 , 2 , 4 - トリメチルキノリン）、および I R G A N O X（登録商標）1 0 3 5（チオジエチレンビス（3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ）ヒドロキシナメート、またはチオジエチレンビス（3 - （3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロピオネート）（C i b a - G e i g y 製品）。V U L K A N O X は、B a y e r A G の商標である。

20

【 0 0 2 3 】

同様にして、本発明におけるコンパウンド物を調製する際には、架橋剤を採用するのが有用であるが、そのようなものとしては、硫黄 / 硫黄加硫促進剤系、ジアミン類、およびペルオキシド類など、市販されている薬剤が挙げられる。最も好ましいのは、ペルオキシドベースの加硫剤であるが、その理由はポリマー鎖の間の炭素 - 炭素結合によってもたらされる優れた熱安定性があるためである。有用なペルオキシド架橋剤としては、以下のものが挙げられる：ジクミルペルオキシド（D i - C u p 4 0 K E）、ジ - t e r t - ブチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2 , 2 ' - ビス（t e r t - ブチルペルオキシジイソプロピルベンゼン（V U L C U P（登録商標）4 0 K E）、ベンゾイルペルオキシド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ（t e r t - ブチルペルオキシ） - ヘキシン - 3、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、（2 , 5 - ビス（t e r t - ブチルペルオキシ） - 2 , 5 - ジメチルヘキサンなど。好ましい硬化剤は、当業者の技量の範囲内の、二三の予備的な実験の手段によって容易に決めることができる。一つの好ましいペルオキシド硬化剤は、商品名 D i - C u p 4 0 K E として市販されているものである。ペルオキシド硬化剤（活性 6 0 %）を、ゴム 1 0 0 部あたり 0 . 1 ~ 1 5 部（p h r）、好ましくは 4 ~ 1 0 p h r で使用するのが適切である。ペルオキシドが多すぎると、望ましくない暴走反応となる可能性がある。

30

40

【 0 0 2 4 】

本発明の組成物に、加硫助剤を添加することもできる。例としては、トリアリルイソシアヌレート（T A I C）（D u P o n t から D I A K 7 の商標で市販されている）、または N , N ' - m - フェニレンジマレイミド（H V A - 2（D u P o n t D o w）として知られている）、トリアリルシアヌレート（T A C）、または液状ポリブタジエン（R i c o n D 1 5 3、S A R T O M E R から販売）が挙げられる。使用量は、ペルオキシド硬化剤と同等またはそれ以下、好ましくは同量とすることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明にはさらに、ペルオキシドと組み合わせ、S t r u k t o l Z P 1 0 1 4 を使用した亜鉛ペルオキシド（不活性キャリアー上 5 0 %）のような活性化剤を使用する

50

こともまた含まれる。使用量は、0.1 ~ 15 phr、好ましくは4 ~ 10 phrとすることができる。

【0026】

エラストマー組成物の成分は多くの場合、好適には高温(25 ~ 200 の範囲としてよい)で、互いに混合させる。通常その混合時間は1時間を超えないようにし、2 ~ 30分間の範囲で普通は充分である。混合は、Banburyミキサーのようなインターナルミキサー、またはHaakeもしくはBrabenderミニチュアインターナルミキサーの中で実施するのが好適である。2本ロールミルミキサーもまた、エラストマーの中で添加剤の良好な分散を与える。エクストルーダーもまた良好な混合を与え、混合時間の短縮を可能とする。その混合を、2段またはそれ以上の工程で実施することも可能であり、混合を異なった装置の中で、たとえば、1段をインターナルミキサー中で、1段をエクストルーダー中で実施するということもできる。しかしながら、混合工程の間に、望ましくない前架橋(=スコーチ)が起きるということには注意すべきである。コンパウンディングおよび加硫に関しては、次の文献を参照されたい: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, p. 66以下(コンパウンディング)、およびVol. 17, p. 666以下(加硫)。

10

【0027】

本発明によるエラストマー組成物は、射出成形物品には特に適しており、たとえば、本発明は以下のような成形物品に関する: シール、ホース、支承パッド、固定子、鉤口シール、弁板、ケーブル外装、ホイール、ローラー、パイプシール、カップリング、さらには代替え燃料油用途たとえば、フレックスフューエル(ガソリン-アルコールブレンド物)およびバイオディーゼル(すなわち、脂肪酸メチルエステルたとえば、大豆油メチルエステル/SMEおよびナタネ油メチルエステル/RME)のため。

20

【実施例】

【0028】

試験法の説明:

硬化のレオメトリー:

加硫試験は、Moving Die Rheometer(MDR 2000(E))上で、振動周波数1.7 Hz、振幅角1度、180、60分間の全試験時間で実施した。その試験手順は、ASTM D-5289に従う。

30

【0029】

コンパウンド物のムーニー粘度およびスコーチ:

ASTM試験法D-1646に従ったこれらの試験においては、大きいローターを使用した。コンパウンド物のムーニー粘度は、100で測定したが、それには、サンプルを1分間予熱し、次いで粘度計のディスクを2 rpmで回転させることによる剪断作用を4分間かけてから、そのトルク(ムーニー粘度単位)を測定した。ムーニスコーチの測定は、最低のトルク値から5ムーニー単位上昇するまで時間(t05)として、135で実施した。

【0030】

応力-歪み:

40

サンプルは、マクロシートを180で13分間かけて硬化させることによって、調製した。次いで、サンプルを、標準的なASTMのダイCダンベルの形に打ち抜いた。試験は、ASTM D-412方法Aに準拠して、23で実施した。

【0031】

硬度:

硬度測定はすべて、ASTM D-2240に記載の手順に従って、A-2型硬度計を用いて実施した。

【0032】

引裂き抵抗性:

180で14分間かけて硬化させた引張用シートを用いて、ダイBおよびダイCの寸

50

法の適切なサンプルを調製した。いずれの試験も、ゴムの引裂き抵抗性の指標が得られるように設計されている。その試験手順は、ASTM D 624 に準拠したものである。

【0033】

DIN 摩耗試験：

耐摩耗性は、DIN 53516 の試験方法に従って求める。所定の摩耗力を有するサンドペーパーを用いてゴム試験片を摩擦することによって生じる体積損失を測定し、報告する。

【0034】

圧縮永久歪み：

この試験は、ASTM D395（方法B）に準拠したものである。中実のボタンの形のサンプルを180 で20分間かけて硬化させ、そのサンプルに、ホットエアーエージングさせながら、25%の圧縮たわみをかける。

【0035】

実施例サンプルの調製：

30 に冷却した実験室サイズのBanbury BR-82（容量1.6L）インターナルミキサーを使用して、実施例サンプルを調製した。混合の間、ローター速度は50 rpm一定に保持した。0秒のところで、1Aおよび1B成分（表1参照）を添加した。30秒のところで、1C成分をミキサーに添加した。120秒のところで掃引（sweep）を実施し、次いで200秒のところで1D成分を添加し、次いで320秒のところで掃引を実施した。420秒のところで、混合を停止した。落下させた混合物（dropped mix）を4時間かけて冷却させてから、硬化剤を添加した。硬化剤（2A成分）はいずれも、30 に冷却した10インチ×20インチの2本ロールミル上で添加した。

【0036】

10

20

【表 1 A】

表 1. 高い充填剤レベルを有する HNB R 配合物

配合 (PHR)		A	B	C	D	E	F	G
THERBAN AT A4304	1A	100	100	100	100	100	100	100
NAUGARD 445	1B	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
VULKANOX ZMB-2	1B	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MAGLITE D	1B	5	5	5	5	5	5	5
KADOC 920C	1B	3	3	3	3	3	3	3
N-990	1C	50	75	100	150			
ZEOLEX 23	1C					50		
HISIL 532 EP	1C						50	
MINSTRON vapor talc	1C							50
STRUKTOL SCA 972	1C					5	5	5
PLASTHALL 226	1C	10	10	10	10	10	10	10
N-990	1D	50	75	100	150			
ZEOLEX 23	1D					50	50	50
STRUKTOL SCA 972	1D					5	5	5
PLASTHALL TOTM	1D	10	10	10	10	10	10	10
DIAC 7	2A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULCUP 40KE	2A	11	11	11	11	11	11	11
ムーニー粘度, ML (1+4) @100C		33	42	61	111	51	61	42
ムーニースコーチ, MS, 大 @ 135C, t05 (分)		17	16	14	16	15	17	12
MDR								
MH (dN.m)		32.2	40.2	48.6	64.3	53.9	52.7	44.5
ML (dN.m)		0.40	0.46	0.79	1.77	1.28	1.84	0.77
Δ MH-ML (dN.m)		31.8	39.7	47.8	62.5	52.6	50.8	43.8
t' 95 (分)		5.47	5.77	5.92	6.02	4.23	3.55	5.03
応力歪み								
硬度ショアーA2 (pis.)		66	76	85	92	84	87	85
極限引張 (MPa)		16.2	15.5	13.7	12.2	19.1	20.7	19.2
極限伸び (%)		305	223	169	93	156	155	165
応力 @ 100 (MPa)		4.6	7.8	12.1		13.2	14	15.6
ダイ C 引裂き								
引裂き強度 (kN/m), 23C		34	35.2	35.1	32.7	34.7	35.1	37.2
引裂き強度 (kN/m), 150C		8.9	8.2	10.1	9.5	13.3	13.9	16.7
圧縮 @ 150C								
168 時間		32	30	25	25	41	40	38
504 時間		51	40	43	43	52	54	52
流体エージング								

10

20

30

40

【表 1 B】

70 時間/23C, MEK								
硬度ショアー A 2 変化 (pts.)		-15	-18	-19	-20	-16	-17	-15
極限引張変化 (%)		-64	-41	-33	-18	-47	-44	-39
極限伸び変化 (%)		-61	-45	-43	-23	-44	-44	-54
容積変化 (%)		58	46	35	25	32	28	38
70 時間/23C, トルエン								
硬度ショアー A 2 変化 (pts.)		-15	-18	-19	20	-15	-18	-13
極限引張変化 (%)		-54	-43	-28	-8	-48	-47	-34
極限伸び変化 (%)		-52	-40	-35	-23	-46	-45	-18
容積変化 (%)		47	38	31	26	37	35	40
70 時間/40C, 燃料 C								
硬度ショアー A 2 変化 (pts.)		-11	-13	-13	-13	-11	-12	-10
極限引張変化 (%)		-31	-23	-9	-5	-34	-31	-21
極限伸び変化 (%)		-29	-16	-14	-9	-30	-28	-32
容積変化 (%)		20	17	15	12	20	20	22
CARBON BLACK N 660	カーボンブラック (Cabot Tire Blacks製)							
CARBON BLACK N 990	カーボンブラック (Cabot Tire Blacks製)							
DIAC [®] #7	トリアリルイソシアヌレート (R. T. Vanderbilt Company製)							
DISFLAMOL DPK	ジフェニルクレジルホスフェート可塑剤 (LANXESS Deutschland GmbH製)							
EDENOR [®] C, 18 98-100	ステアリン酸 (Cognis Corp製)							
HI-SIL [®] 532 EP	沈降水和非晶質シリカ (PPG Industries製)							
HYCITE [®] 713	マグネシウム/アルミニウムハイドロタルサイト (Sued-Chemie AG製)							
KADOX [®] 920	酸化亜鉛 (Horsehead Company製)							
LUVOMAXX CDPA	p-ジクミルジフェニルアミン (Lehmann & Voss Company製)							
MAGLITE [®] D	酸化マグネシウム (Hallstar Innovations Corp. 製)							
MISTRON [®] VAOPR TALC	ケイ酸アルミニウムマグネシウム/タルカム (Luzenac America, Inc. 製)							
MISTRON [®] VAPOR	ケイ酸マグネシウム (タルク) (Luzenac America Inc. 製)							
PERKADOX 14-40	40%活性ジ-tertブチルペルオキシイソプロピル) ペンゼン (AKZO Chemie Nederland B.V. 製)							
PLASTHALL [®] 226	DBEEA (Hallstar Innovations Corp. 製)							
PLASTHALL [®] TOTM	トリメリット酸トリオクテル (Hallstar Innovations Corp. 製)							
SPIDER SULFUR	硫黄 (Hallstar Innovations Corp. 製)							
STRUKTOL [®] SCA 972	ビニルシラン (Schill & Seilacher "Struktol" AG製)							
THERBAN [®] AT A4304	高アクリロニトリル、低ムーニー粘度HNBR (LANXESS Deutschland GmbH 製) ; 43% ACN, 0.9% max RDB, 39 ML(1+4) @ 100C							
THERBAN [®] AT A5005	超高アクリロニトリル、低ムーニー粘度HNBR (LANXESS Deutschland GmbH 製) ; 49% ACN, 0.9% max RDB, 55 ML(1+4) @ 100C							
VULKANOX [®] ZMB2/C5	亜鉛-4-および5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール (LANXESS Deutschland GmbH製)							
ZEOLEXR [®] 23	合成ケイ酸アルミニウムナトリウムミョウバン (J. M. Huber Corporation 製)							

【 0 0 3 7 】

表 1 から、提示されたHNBR配合物においては最高で300phrまでのカーボンブラック充填剤を使用することが可能であって、そのコンパウンド物が極めて良好な加工性とスコーチ安全性とを有していることがわかる。ムーニー粘度は、充填剤レベルの関数として上昇し、鉱物質の充填剤たとえば、HiSil 532 EP、ZEOLEX 23、およびタルクでは、カーボンブラック N990 よりも粘度が高くなる。

【 0 0 3 8 】

カーボンブラック N990 のレベルが上がるにつれて、硬度は上昇し、引張は低下し

10

20

30

40

50

、モジュラスは上昇する。充填剤のレベルが高くなった場合であっても、これらのブラック充填 (black-filled) コンパウンド物は、依然として良好な機械的強度 (極限引張 $> 10 \text{ MPa}$) を有している。その一方で、鋳物質で充填したコンパウンド物は、高い硬度、引張、およびモジュラスは有しているものの、伸びが、ブラック充填コンパウンド物よりも低い。すべてのコンパウンド物が、優れた引裂き性および圧縮永久歪み性を有している。

【 0 0 3 9 】

N 9 9 0 のレベルが高くなるにつれて、これらの H N B R コンパウンド物の M E K 中およびトルエン中におけるエージング抵抗性に顕著な改良が起こり、それらは引張、伸びが顕著に保持され、膨潤が低くなる (3 0 % 未満に達する) ことに現れる。同一のレベルでは、鋳物質の充填剤の方が、N 9 9 0 よりも低い膨潤性を有しているように見える。Z E O L E X 2 3 および H i S i l 5 3 2 E P は、M E K およびトルエンの中で最も膨潤が小さい。N 9 9 0 のレベルを高くすると、引張および伸びの保持が改良され、それと同時に膨潤が低くなる結果が得られる。燃料 C においては、全ての充填剤が同等の膨潤を示す。

【 0 0 4 0 】

【表 2 A】

表 2. 高アクリロニトリルおよび超高アクリロニトリルのHNBRポリマーの比較

配合 (PHR)		H	I
Therban AT A 4304	1A	100	
Therban AT A 5005VP	1A		100
LUVOMAXX CDPA	1B	1.5	1.5
Vulkanox ZMB2	1B	0.5	0.5
MAGLFTE DE	1C	2	2
N-990	1C	200	200
Hycite 713	1C	15	15
DISFLAMOLL DPK	1C	30	30
DIAC 7	2A	1.5	1.5
PERKADOX 14-40 B-PD	2A	9.5	9.5
ムーニー粘度, ML(1+4) @ 100C		53.9	59.7
MDR			
MH (dN.m)		39.4	36.0
ML (dN.m)		0.8	1.1
Δ MH-ML (dN.m)		38.7	34.9
t' 95 (分)		7.4	8.0
ムーネースコーチ, MS, 大 @ 135C, t05 (分)		19	20
応力歪み			
硬度ショアーA2 (pis.)		84	86
極限引張(MPa)		12	12
極限伸び(%)		223	223
応力@ 100 (MPa)		11	11
流体エージング			
168 時間/100C			
ULSD (超低硫黄ディーゼル)			
硬度ショアー A 2 変化 (pts.)		-1.8	1.3
極限引張変化 (%)		-4.9	-4.1
極限伸び変化 (%)		-12.1	-7.2
容積変化 (%)		4	1.7
168 時間/100C			
B100 (100%SME)			
硬度ショアー A 2 変化 (pts.)		-2.2	1.3
極限引張変化 (%)		-3.3	-1.7
極限伸び変化 (%)		-11.7	-16.1
容積変化 (%)		1.8	-1.9
168 時間/100C			

10

20

30

40

【表 2 B】

B20 (20% SME/80% ULSD)			
硬度ショアー A 2 変化 (pts.)		-2.4	1.3
極限引張変化 (%)		-6.6	-4.1
極限伸び変化 (%)		-9.0	-11.7
容積変化 (%)		4.0	1.2
168 時間/100C B100 (100% SME)			
硬度ショアー A 2 変化 (pts.)		-2.2	1.3
極限引張変化 (%)		-3.3	-1.7
極限伸び変化 (%)		-11.7	-16.1
容積変化 (%)		1.8	-1.9
168 時間/40C E85 (85% エタノール/15% 燃料 C)			
硬度ショアー A 2 変化 (pts.)		-15	-14
極限引張変化 (%)		-19	-21
極限伸び変化 (%)		-20	-17
容積変化 (%)		9	5

10

20

【0041】

表 2 から、これらの、高い充填剤レベルを有する高アクリロニトリル含量 (> 39%) ポリマーおよび超高アクリロニトリル (> 43%) 低ムーニー粘度のポリマーを使用することが可能であり、極めて良好な機械的性質および加工性が得られると同時に、バイオディーゼルおよびフレックスフューエル中においても極めて良好な性能と最小限の膨潤性を示すことがわかる。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ビクター・ナスレディン

アメリカ合衆国・ペンシルヴェニア・１６０６６・クランベリー・タウンシップ・ストックトン・リッジ・１００５

(72)発明者 マティアス・ソッドマン

ドイツ・D - ５１５０３・レスラート・ベルギッシェ・ラントシュトラセ・８９ペー

審査官 松本 淳

(56)参考文献 特開２００５ - ０６８４３２ (J P , A)

特開平１１ - ０８０４２６ (J P , A)

特開２００６ - １３１７００ (J P , A)

国際公開第２００１ / ０４１１６２ (WO , A 1)

特表２００６ - ５０３１２８ (J P , A)

特開２００４ - ２１７８５１ (J P , A)

特開２００３ - １７６３２７ (J P , A)

特開平０９ - ０８７９７２ (J P , A)

特開２００１ - ０６４４５９ (J P , A)

国際公開第１９９７ / ０３６９５６ (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4