

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7690397号
(P7690397)

(45)発行日 令和7年6月10日(2025.6.10)

(24)登録日 令和7年6月2日(2025.6.2)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 9/00 (2006.01)	C 0 8 L 9/00
C 0 8 K 5/14 (2006.01)	C 0 8 K 5/14
C 0 8 F 236/04 (2006.01)	C 0 8 F 236/04
C 0 9 J 109/00 (2006.01)	C 0 9 J 109/00
C 0 9 J 11/08 (2006.01)	C 0 9 J 11/08

請求項の数 25 (全27頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-559257(P2021-559257)
(86)(22)出願日	令和2年4月3日(2020.4.3)
(65)公表番号	特表2022-526605(P2022-526605)
	A)
(43)公表日	令和4年5月25日(2022.5.25)
(86)国際出願番号	PCT/US2020/026652
(87)国際公開番号	WO2020/206309
(87)国際公開日	令和2年10月8日(2020.10.8)
審査請求日	令和5年2月15日(2023.2.15)
(31)優先権主張番号	16/376,375
(32)優先日	平成31年4月5日(2019.4.5)
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73)特許権者	514138075 フィナ テクノロジー, インコーポレイ ティド アメリカ合衆国, テキサス 77267 - 4412, ヒューストン, ポストオ フィス ボックス 674412
(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(74)代理人	100108903 弁理士 中村 和広
(74)代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫
(74)代理人	100208225

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性液体ゴムベース組成物用ポリエン

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱硬化性液体ゴム組成物であって、

a. ポリエン主鎖を含有している液体ポリエン又はそれがポリエン主鎖を含有している液体ポリエンの混合物であって、

重合された単位として、全モル基準で、

i. ポリエン主鎖に沿った少なくとも45モルパーセントのC2~13ペンダント基をもたらす、少なくとも一つのモノマー、又は

ii. ポリエンの主鎖に沿った少なくとも20モルパーセントのC2~5ペンダント基をもたらす、少なくとも一つのモノマー、及びポリエンの主鎖に沿った少なくとも7モルパーセントのC6~13ペンダント基をもたらす、少なくとも一つのモノマー、

を含む、液体ポリエン成分、

b. 少なくとも1つの熱活性化架橋剤、並びに

c. 少なくとも1つの充填剤

を含有しており；かつ

硬化後に、前記熱硬化性液体ゴム組成物は、

(i) 周波数50Hz、振幅3μm、温度-10~45で測定したとき、0.51より大きい値である損失係数(tan)；

(ii)-10を超える最大損失係数温度；及び

(iii)25のトルエン中での平衡重量増加によって測定される、40重量%~1

70重量%の膨潤比、
を有している、硬化ゴム組成物を生成し、

前記液体ポリエン成分は、2000g/molを超える重量平均分子量、及び25で
500~700,000mPa·secのブルックフィールドSスピンドル粘度を有して
おり、

15~70重量パーセントの前記少なくとも一つの充填剤を含んでおり、
前記少なくとも一つの熱活性化架橋剤は、前記液体ポリエン成分に対して1~30ph
rの量の硫黄及び過酸化物から選択される、
熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項2】

前記熱硬化性液体ゴム組成物は、合計で0重量%~1重量%である固体ゴム又は固体熱
可塑性プラスチックを含有する、請求項1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項3】

前記液体ポリエン又は前記液体ポリエンの混合物中の少なくとも一つの液体ポリエンは
、水酸基、エステル、カルボン酸、エポキシド、アミド、アミン、無水物、アクリレート
、メタクリレート、又はシランで末端化されている、請求項1に記載の熱硬化性液体ゴム
ポリエン組成物。

【請求項4】

硬化後に、前記硬化ゴム組成物は、ASTM規格D2240-15によって測定したと
きに、55より大きいショアA硬度を有する、請求項1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項5】

前記C2~C13ペンダント基をもたらす少なくとも一つのモノマーは、C4~C15
ジエン、C6~C15トリエン、C8~C15テトラエン、15以下の炭素原子数を含ん
でいるビニル芳香族化合物、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に
記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項6】

前記C2~C13ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーは、スチレン；アルファ-メチルスチレン；2-メチルスチレン；3-メチルスチレン；4-メチルスチレン；4-プロピルスチレン；4-t-ブチルスチレン；4-シクロヘキシルスチレン；2,4-ジメチルスチレン；2,4-ジイソプロピルスチレン；2,4,6-トリメチルスチレン；1-ビニルナフタレン；2-ビニルナフタレン；N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン；ビニルビリジン；4-メトキシスチレン；モノクロロスチレン；ジクロロスチレン；ジジニルベンゼン；及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも
1つのビニル芳香族化合物を含む、請求項5に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項7】

前記C2~C13ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーは：a)ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、1,3-ペ
ンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタ
ジエン、1,3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、及びそれ
らの混合物からなる群から選択されるC4~C14ジエン；b)1,3,7-オクタトリエ
ン、ミルセン、及びこれらの混合物からなる群から選択されるC6~C15トリエン；又
はc)ファルネセンのうちの少なくとも1つを含む、請求項5に記載の熱硬化性液体ゴム
組成物。

【請求項8】

前記C2~C13ペンダント基をもたらす少なくとも一つのモノマーは、ブタジエン、
イソブレン、アルファ-メチルスチレン、スチレン、ミルセン、ファルネセン、及びそれ
らの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項9】

前記C2~C5ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーが、C4~C7ジエ
ン、C6~C7トリエン、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記

10

20

30

40

50

載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項 10】

前記 C 6 ~ C 13 ペンダント基をもたらす少なくとも 1 つのモノマーは、C 8 ~ C 15 ジエン、C 8 ~ C 15 トリエン、C 8 ~ C 15 テトラエン、8 ~ 15 個の炭素原子を含むビニル芳香族モノマー、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項 11】

前記 C 2 ~ C 5 ペンダント基をもたらす少なくとも 1 つのモノマーは、ブタジエン；イソブレン；2,3-ジメチルブタジエン；1,3-ペントジエン；2-メチル-1,3-ペントジエン；1,3-ヘキサジエン；1,3-シクロヘキサジエン；及びそれらの混合物からなる群から選択され；かつ前記 C 6 ~ C 13 ペンダント基をもたらす少なくとも 1 つのモノマーは、1,3-オクタジエン；2-メチル-1,3-オクタジエン；1,3,7-オクタトリエン；ミルセン；スチレン；アルファ-メチルスチレン；2-メチルスチレン；3-メチルスチレン；4-メチルスチレン；4-プロピルスチレン；4-t-ブチルスチレン；4-シクロヘキシルスチレン；2,4-ジメチルスチレン；2,4-ジイソプロピルスチレン；2,4,6-トリメチルスチレン；1-ビニルナフタレン；2-ビニルナフタレン；N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン；ビニルピリジン；4-メトキシスチレン；モノクロロロスチレン；ジクロロスチレン；ジビニルベンゼン；ファルネセン；及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

10

【請求項 12】

前記熱活性化架橋剤が硫黄を含み、かつ前記熱硬化性液体ゴム組成物が少なくとも一つの促進剤及び少なくとも一つの活性剤を更に含んでおり、

前記少なくとも一つの促進剤及び前記少なくとも一つの活性剤は、前記熱活性化架橋剤による架橋の速度及び完全性を増大させるために使用される、

請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

20

【請求項 13】

前記少なくとも一つの促進剤は、スルフェンアミド、チアゾール、ジチオカルバメート、チウラム系化合物、及びそれらの混合物からなる群から選択され；かつ前記少なくとも一つの活性剤は、金属酸化物、脂肪酸金属塩、脂肪酸、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 2 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

30

【請求項 14】

前記少なくとも一つの促進剤は、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CBS)、N-t-エチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド (TBS)、及びそれらの混合物からなる群から選択され、かつ前記少なくとも 1 つの活性剤は、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 3 に記載の熱硬化性組成物。

【請求項 15】

前記熱活性化架橋剤は、47 ~ 127 の 10 時間半減期温度を有する有機過酸化物を含む、請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

40

【請求項 16】

前記熱硬化性液体ゴム組成物は、金属酸化物と脂肪酸と少なくとも一つの助剤とを更に含み、前記少なくとも一つの助剤は、金属アクリレート、金属メタクリレート、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 5 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項 17】

前記液体ポリエン成分は、2500 g/mol を超える重量平均分子量を有する、請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項 18】

熱硬化性液体ゴム組成物全体に対して 10 ~ 80 重量パーセントの液体ポリエン成分を含む、請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

50

【請求項 19】

熱硬化性液体ゴム組成物全体に対して 15 ~ 55 重量パーセントの液体ポリエン成分を含む、請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項 20】

前記少なくとも一つの充填剤は、炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラック、クレー、タルク、マイカ、酸化カルシウム、アルミナ、炭酸マグネシウム、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 19 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項 21】

熱硬化性液体ゴム組成物全体に対して 25 ~ 60 重量パーセントの前記少なくとも一つの充填剤を含む、請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

10

【請求項 22】

前記組成物は、100 ~ 190 の間で硬化可能である、請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【請求項 23】

請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物、及び少なくとも一つの接着促進剤とを含む、接着剤組成物。

【請求項 24】

請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物を含む、シーラント組成物。

【請求項 25】

前記損失係数 (tan) が周波数 50 Hz、振幅 3 μm、温度 -10 ~ +35 で測定した場合に 0.53 より大きい、請求項 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物を含む、振動減衰組成物。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

関連出願への相互参照

本出願は、米国特許出願第 16 / 376,375 号（発明の名称：硬化性含有量ゴムベース組成物のためのポリエン（POLYENES FOR CURABLE LIQUID RUBBER-BASED COMPOSITIONS）、平成 31 年 4 月 5 日出願）に関連し、その優先権の利益を主張する。

30

【0002】

技術分野

本発明の態様は、硬化性液体ゴム組成物に関し、特に、液体ポリエン又は液体ポリエンの混合物である液体ポリエン成分を含有する硬化性液体ゴム組成物に関し、液体ポリエン成分は、モル基準で少なくとも 45 モル% の C₂ ~ C₁₃ 脂肪族ペンドント基又は芳香族ペンドント基を、ポリエン又はポリエンの混合物の主鎖に沿って含有していることができる。代替的に、液体ポリエン成分は、モル基準で少なくとも 20 モルパーセントの C₂ ~ C₅ 脂肪族ペンドント基及び少なくとも 7 モルパーセントの C₆ ~ C₁₃ 脂肪族ペンドント基又は芳香族ペンドント基を、ポリエン又はポリエンの混合物の主鎖に沿って含有していることができる。

40

【背景技術】**【0003】**

液体ゴム組成物は、接着剤、シーラント、及び／又は音若しくは振動減衰材料として一般に使用される。このような組成物は、室温（25 ℃）で液体であるが、架橋反応によって硬化して固体エラストマー組成物を提供することができる 1 つ又は複数のポリマーを含有するので、「液体ゴム組成物」と呼ばれる。概して、硬化後の減衰特性と硬度とのバランスをとる必要があり、多くの場合、その解決方法は、比較的低分子量の液体ゴムに硬度を付与するために固体ゴムを組み込むことである。しかしながら、これらの低分子量液体ゴムは、架橋速度が遅くなる可能性があり、同時に、固形ゴムの添加は、僅かに高い分子量の液体ゴムを使用しても、室温での硬化性ゴム組成物の粘度を許容できないほど増加さ

50

せる。

【0004】

架橋材料の硬さは、室温でのショアA硬さ値として与えられる標準プロトコル (ASTM D 2240 - 15) に従って測定することができる。この測定は、1つの温度におけるいくつかの製剤の硬さを比較するために使用される。しかしながら、硬さは種々の組成物の架橋密度への洞察を提供せず、従って、硬さ値単独では異なる液体ゴム又は/及び固体ゴムに基づく組成物を比較するのに十分ではない。これは、架橋密度が通常損失係数値 (\tan) として測定される減衰特性にも影響するためである。

【0005】

3000 g / mol 未満の Mn を有する液体ポリエンに基づく減衰材料の製造業者は、それらを固体ゴム（複数可）と混合物して、それらの配合物のいくつかの重要な特性（例えば、損失因子及び硬さ）を最適化する。固体ゴムの配合により、室温での配合物の粘度は著しく増加し、配合物を適用するための温度も増加する。

【0006】

従って、周囲温度で液体であり、しかも優れた減衰特性を保持する改良された液体ゴム組成物が大いに望まれている。

【発明の概要】

【0007】

本発明の態様は、液体ポリエン成分を含む硬化性液体ゴム組成物に関する。液体ポリエン成分は、それぞれポリエン主鎖を有する液体ポリエンであってもよく、又はそれぞれポリエン主鎖を有する液体ポリエンの混合物であってもよい。特に、液体ポリエン成分は、モル基準で、ポリエン主鎖に沿って少なくとも 45 モルパーセントの C₂ ~ C₁₃ ペンダント基を有し得る。あるいは又は加えて、液体ポリエン成分は、モル基準で、ポリエン主鎖又は主鎖に沿って、少なくとも 20 モルパーセントの C₂ ~ C₅ ペンダント基及び少なくとも 7 モルパーセントの C₆ ~ C₁₃ ペンダント基を有し得る。硬化性組成物はまた、少なくとも 1 つの熱活性化架橋剤を含む。硬化後、硬化ゴム組成物は以下の特性を有する：

- ・ 周波数 50 Hz、振幅 3 μm、温度 -10 ~ +45 で測定したとき、損失係数 (\tan) が 0.51 より大きい値；
- ・ -10 を超える最大損失係数温度、及び
- ・ 25 のトルエン中での平衡重量増加によって測定される、40 重量% ~ 170 重量% の膨潤比

【0008】

また、液体ポリエン成分は、ペンドント基の量が多いことに加えて、重量平均分子量が 2000 g / mol 以上であってもよい。ポリエン成分は、2500 g / mol より高い重量平均分子量を有し得る。硬化性液体ゴム組成物は、0 重量% ~ 1 重量% の固体ゴム又は固体熱可塑性物質を含み得る。

【0009】

ペンドント基の含有量が高く、ポリエン成分の重量平均分子量が 2000 g / mol より高いことにより、本明細書に開示される硬化組成物は、これらの属性を有するポリエンを含有しない液体ゴムベースの配合物から得られる硬化ゴムと比較して、より高い最大損失係数 (\tan) を有することができる。改善された減衰は、硫黄系又は有機過酸化物のいずれかで硬化される系についての実施例に記載されるように、-10 ~ +45 の温度範囲で見られる。この減衰性能の改善は、硬化した製剤の硬さに有害な影響を与えることなく、40% ~ 170% の範囲の膨潤比について達成される。

【0010】

また、本発明は硬化性液体ゴム組成物を 100 ~ 240 に加熱し、温度を少なくとも 5 分間及び 10 時間まで維持することによって製造される硬化ゴム組成物に関する。加熱されて硬化ゴム組成物を製造する硬化性液状ゴム組成物は、液状ポリエン成分を含む。液体ポリエン成分は、ポリエン主鎖を含む液体ポリエン、又は各々がポリエン主鎖を含む液体ポリエンの混合物であり得る。液体ポリエン成分は、全モル基準で、重合単位として

10

20

30

40

50

、ポリエン主鎖に沿って少なくとも45モルパーセントのC₂～C₁₃ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーを含み得る。液体ポリエンは更に、又は代替的に、合計モルベースで、重合単位として、ポリエンの主鎖に沿って少なくとも20モルパーセントのC₂～C₅ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマー、及びポリエンの主鎖に沿って少なくとも7モルパーセントのC₆～C₁₃ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーを含むことができる。加熱されて硬化ゴム組成物を製造する硬化性液状ゴム組成物はまた、少なくとも一種の熱活性化架橋剤を含む。

【0011】

硬化ゴム製剤の特性は、50Hzの頻度、3μmの振幅、及び10～45の温度で測定した場合、0.51を超える損失係数(tan)；-10を超える最大損失係数温度；及び25でのトルエン中の平衡重量増加によって測定した場合、40重量%～170重量%の膨潤比である。それらの特定の微細構造及びマクロ構造のため、配合物中の特定の液体ポリエン成分の量を増加させ、高Mw重合体の含有量を減少させることができる。したがって、本明細書に記載される液体ポリエン成分を含有する振動、騒音、及びハーシュネス(harsness)を軽減する材料はより低い粘度を有する組成物をもたらし、これは、周囲条件により容易に基材に適用される。

10

【発明の詳細な説明】

【0012】

本発明の態様は、過酸化物系又は硫黄で硬化可能な液体ポリエン成分を有している液体ゴム組成物に関する。液体ポリエン成分は、液体ポリエン又は液体ポリエンの混合物である。硬化性液体ゴム組成物は、接着剤、シーラント、及び/又は振動若しくは音響減衰用途として使用するのによく適している。本発明の態様を使用することによって、周囲温度(例えば、20～40)で液体であり、しかも硬化時に、50Hzの頻度、3μmの振幅、及び10～45の温度で測定した場合に0.51を超える損失係数(tan)を有し、-10を超える最大損失係数温度、並びに25でのトルエン中の平衡重量増加によって測定した場合に40%～170重量%の膨潤比を有する、硬化性ゴム組成物を得ることができる。例えば、液体ポリエン成分が本明細書に開示されるように4000g/molを超える重量平均分子量を有する液体ゴムポリエン組成物は、硬化後に、25で150%～155%のトルエン中の膨潤比及び60のショアA硬度値を有することができる。

20

【0013】

本明細書中に開示されるような硬化性ゴム組成物は、開示される液体ポリエン成分を10～80重量パーセント含み得る。開示される硬化性ゴム組成物は、本明細書に開示される液体ポリエン成分を15～55重量パーセント含むことができる。他の適切な範囲は、本明細書中に開示される液体ポリエン成分の20～50重量パーセントである。

30

【0014】

液体ポリエン成分：

本明細書で使用される「液体」という語は、硬化前に、液体ポリエン成分を含むポリエン又はポリエンの混合物を、追加の添加剤なしに、100未満でポンプ輸送又は注ぐことができるることを意味する。

40

【0015】

本明細書で使用される「液体ポリエン成分」という語は、単一の液体ポリエン又は液体ポリエンの混合物のいずれかを意味する。したがって、液体ポリエン成分の特性は、1つのポリエンのみが使用される場合、単一のポリエンを指す。液体ポリエンの混合物が使用される場合、特性は、混合物全体を指す。例えば、重量平均分子量は、混合物中の単一のポリエンだけでなく、混合物全体を指す。同様に、混合物中の液体ポリエンを含むモノマーのモルパーセンテージは、混合物中の各個々の液体ポリエンではなく、全体としての混合物を指す。

【0016】

モノマー：

50

液体ポリエン成分の構造は、架橋又は硬化の前後の両方で、本明細書に開示される硬化性液体ゴム組成物の性能及び物理的特性にとって重要である。上述のように、液体ポリエンポリマー成分は、単一の液体ポリエン又は液体ポリエンポリマーの混合物であってもよい。硬化前に、液体ポリエンポリマー成分は、全体として 2000 g / モルを超える重量平均分子量及び最小モル量のペンドント基を有することが望ましい。ペンドント基のこの最小モル量は、以下に詳細に記載される。

【 0 0 1 7 】

ポリマー又はポリエン成分を含むポリマーはポリエン主鎖を有し、これは、ポリマー鎖の主鎖がポリマー主鎖の少なくとも一部において、複数の炭素 - 炭素二重結合を含むことを意味する。この主鎖に沿ってペンドント基（すなわち、ポリマー主鎖にペンドントである水素原子以外の基）があり、これは脂肪族基、芳香族基、又はそれらの混合物を含むことができる。ポリエン又はポリエンの混合物は全体として、ポリエン主鎖に沿って少なくとも 45 モルパーセントの C₂ ~ C₁₃ ペンドント基を含むか、又は代わりに、ポリエン主鎖に沿って少なくとも 20 モルパーセントの C₂ ~ C₅ ペンドント基及び少なくとも 7 モルパーセントの C₆ ~ C₁₃ ペンドント基を含むかのいずれかでなければならない。実際には、ポリエン又はポリエンの混合物中のポリエンは、重合単位として、列挙したモル量の列挙したペンドント基を単一のポリエン又はそのようなポリエンの混合物全体にもたらすモノマー又はコモノマーを含むことを意味する。さらに、ポリエン又は複数のポリエンは、当技術分野で知られているようなヒドロキシル基又はその官能性誘導体で任意に終結させることができる。このような官能基の非限定的な例としては、-OH 基に加えて、エステル、カルボン酸、エポキシド、アミド、アミン、無水物、アクリレート、メタクリレート、及びシランが挙げられる。

10

20

30

【 0 0 1 8 】

疑問を避けるために、液体ポリエン成分中のペンドント基のモルパーセントは、ポリエンを形成するために一緒に重合されるモノマーのモルパーセントに必ずしも対応しない。当技術分野でよく知られているように、特にブタジエンなどのジエンモノマーの場合、ジエン分子中の二重結合の一方だけではなく、両方の二重結合がポリエン主鎖に組み込まれる場合、そのジエン分子から生じるペンドント基は存在しない。このため、本明細書で詳述するように、特にモノマー又はコモノマーとしてブタジエンを組み込んだポリエンについて、ポリエン中のペンドント基の量を測定するために分析技術（例えば、NMR）を利用する事が重要である。液体ポリエン成分中のペンドント基のモル%をどのように決定することができるかについてのさらなる説明は、以下の実施例の項に記載されている。

【 0 0 1 9 】

単独重合した場合に C₂ ~ C₁₃ ペンドント基を生じ、液体ポリエン成分主鎖に沿って少なくとも 45 モルパーセントの C₂ ~ C₁₃ ペンドント基を生じるのに十分なレベルで重合単位としてポリエン中に存在するモノマー：

【 0 0 2 0 】

そのようなモノマー又はコモノマーの例としては C₄ ~ C₁₅ ジエン、C₆ ~ C₁₅ トリエン、C₈ ~ C₁₅ テトラエン、15 個以下の炭素原子を含むビニル芳香族化合物（すなわち、8 ~ 15 個の炭素原子を含むビニル芳香族化合物）、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の実施において使用され得る好適なビニル芳香族含有モノマーの特定の非限定的な例は、スチレン、アルファ - メチルスチレン、2 - メチルスチレン、3 - メチルスチレン、4 - メチルスチレン、4 - プロピルスチレン、4 - t - ブチルスチレン、4 - シクロヘキシルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、2, 4 - ジイソプロピルスチレン、2, 4, 6 - トリメチルスチレン、1 - ビニルナフタレン、2 - ビニルナフタレン、N, N - ジエチル - 4 - アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4 - メトキシスチレン、モノクロロロスチレン、ジクロロロスチレン、ジビニルベンゼン、及びそれらの混合物である。ポリマーの主鎖に沿う C₂ ~ C₁₃ ペンドント基をもたらす C₄ ~ C₁₅ ジエンの適切な非限定的な例としては、ブタジエン；イソプレン；2, 3 - ジメチルブタジエン；2 - フェニルブタジエン；1, 3 - ペンタジエン；2 - メチル - 1

40

50

, 3 - ペンタジエン ; 1 , 3 - ヘキサジエン ; 1 , 3 - オクタジエン ; 1 , 3 - シクロヘキサジエン ; 2 - メチル - 1 , 3 - オクタジエン ; ベルガモテン ; リモネン ; 及びそれらの混合物が挙げられる。C₆ ~ C₁₅ トリエンの非限定的な例は、1 , 3 , 7 - オクタトリエン ; ジンジベレン ; ビサボレン ; セスキペランドレン ; オシメン ; ミルセン ; 及びそれらの混合物である。適切なC₈ ~ C₁₅ テトラエンの非限定的な例は、ファルネセンである。

【0021】

上に列挙したようなモノマーは、ポリマーの主鎖に沿って少なくとも45モルパーセントのC₂ ~ C₁₃ペンダント基をもたらす量で、液体ポリエン成分中に重合形態で存在し得る。また、少なくとも50、少なくとも55、少なくとも60、少なくとも65、少なくとも70、少なくとも75、少なくとも80、少なくとも85、少なくとも90、少なくとも95又は100モルパーセントまでのポリエン成分主鎖に沿ったC₂ ~ C₁₃ペンダント基が適切である。10

【0022】

ホモポリマー化された場合にC₂ ~ C₅ペンダント基をもたらし、かつポリエン成分主鎖に沿って少なくとも20モルパーセントのC₂ ~ C₅ペンダント基を生じるのに十分なレベルで重合単位としてポリエン中に存在するモノマー：

【0023】

このようなモノマー又はコモノマーの例としてはC₄ ~ C₇ジエン及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。非限定的な具体例としては、ブタジエン；イソブレン；2 , 3 - ジメチルブタジエン；1 , 3 - ペンタジエン；2 - メチル - 1 , 3 - ペンタジエン；1 , 3 - ヘキサジエン；1 , 3 - シクロヘキサジエン；及びそれらの混合物が挙げられる。これらのモノマーは、ポリマーの主鎖に沿って少なくとも20モルパーセントのC₂ ~ C₅ペンダント基をもたらす量で、液体ポリエン中に重合形態で存在してもよい。また、少なくとも25、少なくとも30、少なくとも35、少なくとも40、少なくとも45、少なくとも50、少なくとも55、少なくとも60、少なくとも65、少なくとも70、少なくとも75、少なくとも80、少なくとも85、少なくとも90、又は93モルパーセントまでのポリエン（複数可）の主鎖に沿ったC₂ ~ C₅ペンダント基が適切である。20

【0024】

ホモポリマー化された場合にC₆ ~ C₁₃ペンダント基を生じることができ、液体ポリエン成分主鎖に沿って少なくとも7モルパーセントのC₆ ~ C₁₃ペンダント基を生じるのに十分なレベルで重合単位としてポリエン中に存在するモノマー：

【0025】

のようなモノマー又はコモノマーの例としてはC₈ ~ C₁₅ジエン、トリエン及びテトラエン、8 ~ 15個の炭素原子を含むビニル芳香族モノマー、ならびにそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。このようなモノマー又はコモノマーの非限定的な具体例としては、ミルセン；スチレン； - メチルスチレン；2 - メチルスチレン；3 - メチルスチレン；4 - メチルスチレン；4 - プロピルスチレン；4 - t - ブチルスチレン；4 - シクロヘキシルスチレン，2 , 4 - ジメチルスチレン；2 , 4 - ジイソプロピルスチレン；2 , 4 , 6 - トリメチルスチレン；1 - ビニルナフタレン；2 - ビニルナフタレン；N , N - ジエチル - 4 - アミノエチルスチレン；ビニルピリジン；4 - メトキシスチレン；モノクロロロスチレン；ジクロロロスチレン；ジビニルベンゼン；ファルネセン；1 , 3 , 7 - オクタトリエン、1 , 3 - オクタジエン、2 - メチル - 1 , 3 - オクタジエン、ベルガモテン、リモネン；ジンジベレン、ビサボレン、セスキペランドレン、オシメン；ファルネセン；及びこれらの混合物を挙げができる。これらのモノマーは、ポリエン成分主鎖に沿って少なくとも7モルパーセントのC₆ ~ C₁₃ペンダント基をもたらす量で、液体ポリエン成分中に重合形態で存在してもよい。また、少なくとも10、少なくとも15、少なくとも20、少なくとも25、少なくとも30、少なくとも35、少なくとも40、少なくとも45、少なくとも50、少なくとも55、少なくとも60、少な40

くとも 65、少なくとも 70、少なくとも 75、又は 80 モルパーセントまでのポリエン成分主鎖に沿った C6 ~ C13 ペンダント基が適切である。

【0026】

重量(質量)平均分子量:

本明細書中に記載される液体ポリエンの重量平均分子量 (M_w) は、2000 g/mol を超える重量平均分子量であり得る。ポリエンは、2100 g/mol 超、2200 g/mol 超、2300 g/mol 超、2400 g/mol 超、2500 g/mol 超、2600 g/mol 超、2700 g/mol 超、2800 g/mol 超、2900 g/mol 超、3000 g/mol 超、3250 g/mol 超、3500 g/mol 超、3750 g/mol 超、4000 g/mol 超、4250 g/mol 超、4500 g/mol 超、4750 g/mol 超、5000 g/mol 超、5250 g/mol 超、5500 g/mol 超、5750 g/mol 超、6000 g/mol 超、7000 g/mol 超、8000 g/mol 超、9000 g/mol 超、10,000 g/mol 超、12,000 g/mol 超、14,000 g/mol 超、16,000 g/mol 超、18,000 g/mol 超、20,000 g/mol 超、22,500 g/mol 超、又は 25,000 g/mol 超の M_w を有していてよい。重量平均分子量は、以下の実施例の項に記載の方法によって測定することができる。また、上述したように、重量平均分子量とは全体としての液体ポリエン成分を指し、すなわち、液体ポリエン成分が液体ポリエンの混合物である場合、重量平均分子量とは混合物全体の重量平均分子量を指す。

【0027】

損失係数($\tan \delta$):

損失係数 $\tan \delta$ は、動的機械分析 (DMA) を使用して、通常は温度範囲にわたって測定される。 $\tan \delta$ は材料がエネルギーを消散する能力の尺度であり、したがって、より高い $\tan \delta$ 値は、より高い減衰性能に関連する。 $\tan \delta$ 値は温度によって変化するため、最大 $\tan \delta$ を測定した温度を最大損失率温度として報告する。 $\tan \delta$ は、周波数 50 Hz、振幅 3 μm で、-10 ~ 45 の温度範囲にわたって測定される。

【0028】

硬化(架橋)後、本明細書に開示される熱硬化性液体ゴム組成物は、0.51 又はそれより大きい $\tan \delta$ を有し得る。最大 $\tan \delta$ は、0.525 より高く、0.550 より高く、0.575 より高く、0.600 より高く、0.625 より高く、0.650 より高く、0.675 より高く、0.700 より高く、0.725 より高く、0.750 より高く、又は 0.775 より高くてもよい。硬化後、本明細書に開示される熱硬化性液体ゴム組成物は、-10 超、-5 超、0 超、5 超、10 超、15 超、20 超、25 超、30 超、35 超、又は 40 超の最大損失係数温度を有してよい。

【0029】

ショア A 硬さ:

本明細書に記載されるショア A 硬さは、ASTM D2240-15 に従って測定される。硬化した熱硬化性液体ゴムポリエン組成物は、30 超、35 超、40 超、45 超、50 超、55 超、60 超、65 超、66 超、67 超、68 超、69 超、70 超、71 超、72 超、73 超、74 超、又は 75 超のショア A 硬度を有することができる。ここに開示されるような硬化熱硬化性液状ゴムポリエン組成物のショア A 硬度は、30 ~ 90、40 ~ 85、あるいは 60 ~ 80 であってもよい。

【0030】

膨潤比:

膨潤率は硬化ゴム組成物の架橋密度に関係し、熱硬化性液状ゴム組成物の架橋(硬化)試料が一定温度でどの程度の溶媒を吸収するかを測定することにより測定される。一般に、より低い膨潤比は、より高い架橋密度に関連する。本明細書に記載されるように、架橋密度は、2.5 でのトルエン中の平衡重量パーセント増加として報告される。架橋液体ゴム組成物の膨潤比は、40 重量% ~ 150 重量%、40 重量% ~ 125 重量%、50 重量% ~ 110 重量%、又は 60 重量% ~ 100 重量% であり得る。膨潤比は、実施例に記載

10

20

30

40

50

の手順に従って測定される。

【0031】

粘度：

本明細書に記載される粘度は、液体ポリエン成分単独の粘度である。疑いを避けるために、それは、液体ポリエン成分を含む熱硬化性組成物液体ゴム組成物の粘度ではない。ここでの粘度は、25でSスピンドルを用いて測定されたブルックフィールド粘度として報告される。液状ゴムポリエンの粘度は、25で500～700,000 mPa·sec であってもよい。液体ポリエン成分として異なる液体ゴムポリエンの混合物が使用される場合、混合物の粘度が測定され得る。

【0032】

10

固体ゴム又は熱可塑性樹脂：

熱硬化性液体ゴム組成物は、1重量%未満、すなわち0～1重量%の固体ゴム又は熱可塑性樹脂を含むことができる。固体ゴムは、添加剤なしでは100未満の温度ではポンプ輸送又は注ぐことができず、硬化前に100,000 g/molを超える重量平均分子量を有するゴムとして定義される。

【0033】

20

熱活性化架橋剤：

用語「架橋」及び「硬化」は、本明細書中で使用される場合、交換可能であり、個々のポリエン分子の隣接する鎖間に化学結合が形成されたことを意味すると理解される。硬化性液体ゴム組成物に使用することができる適切な架橋剤又は硬化剤の例は、硫黄及び過酸化物である。これらのタイプの架橋剤のいずれかを、当技術分野で公知であり、架橋の速度及び完全性を増大させるために使用されるような適切な助剤、促進剤又は活性化剤と共に適切なレベルで使用することができる。硬化剤は、液状ゴムポリエン組成物の所望の硬化温度に基づいて選択することができる。典型的には、硬化温度は100～190である。

【0034】

本明細書で使用される「phr」という用語は、100重量部の樹脂又は液体ゴム当たりの重量部を意味し、ここで樹脂は液体ポリエン成分、すなわち硬化性液体ゴム組成物中の液体ポリエン又は液体ポリエンの組合せである。

【0035】

30

有機過酸化物：

有機過酸化物を使用して、本発明のポリエンを硬化させることができる。好適な有機過酸化物には、ゴムを含むポリマーを架橋するために当技術分野で一般的に使用される有機過酸化物が含まれる。適当な過酸化物は次のものを含むが、これらに限定されない：ジクミルペルオキシド；アリルペルオキシド又はジアリルペルオキシド；ジアセチルペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド；ジベンゾイルペルオキシド；ジ-tert-ブチルペルオキシド；tert-ブチル-クミルペルオキシド；2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン；クミルペルオキシド；2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキセン-3；p-ビス[2-(2-tert-ブチルペルオキシ)プロピル]ベンゾエン；2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシヘキサン；tert-ブチルペルオキシド；tert-ブチルペルベンゾエート；tert-ブチルペルオキシソプロピレート；ジ-(2-tert-ブチルペルオキシ-イソプロピル)ベンゾエン；ブチル4,4-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)吉草酸；1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン；及びこれらの混合物。

40

【0036】

他の適切なペルオキシドの非限定的な例は、ペルオキシケタール（例えば、1,1'-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン又はジ(tert-ブチルペルオキシ)-シクロヘキサン）；ジアシルペルオキシド（例えば、ジベンゾイルペルオキシド又はジラウロイルペルオキシド）及びペルオキシエステル（例えば、

50

*t e r t - プチルペルオキシイソブチレート*又は*t e r t - アミルペルオキシ - 2 - エチルヘキシリカルボネート*である。別の実施形態では、過酸化物は、ペルオキシケタール（例えば、*1 , 1' - ジ(t e r t - ブチルペルオキシ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン*又はジ(*t e r t - ブチルペルオキシ) - シクロヘキサン*など）；ジアシルペルオキシド（例えば、ジベンゾイルペルオキシドなど）及びペルオキシエステルからなる群から選択することができる。

【0037】

硬化性液体ゴム組成物は、熱活性化架橋剤として、2種以上の有機過酸化物を含むことができる。例えば、硬化性液体ゴム組成物はパーオキシケタール（例えば、*1 , 1' - ジ(t e r t - ブチルパーオキシ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン*又はジ(*t e r t - ブチルパーオキシ) - シクロヘキサン*）；ジアシルパーオキサイド（例えば、ジベンゾイルパーオキシド又はジラウロイルパーオキシド）及びパーオキシエステル（例えば、*t e r t - ブチルパーオキシイソブチレート*又は*t e r t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキシリカルボネート*）からなる群より選択される少なくとも2つのパーオキシドを含み得る。「半減期」は、特定の温度での有機過酸化物の分解速度を表す簡便な手段である。もともと存在していた有機過酸化物の半分が特定の温度で分解するのに要する時間を測定する。

【0038】

47 ~ 127 の10時間半減期温度を有する有機過酸化物が好適である。硬化性液体ゴム組成物中に存在する過酸化物の量は、使用される過酸化物のタイプ、ポリエンの反応性、促進剤又は活性剤（存在する場合）のタイプ及び反応性、ならびに所望の硬化プロフィール及び標的硬化ゴム特性、ならびに他の要因に依存して変化する。しかしながら、典型的には、硬化性液体ゴム組成物が1~30phr（液体ポリエン成分の100重量部当たりの部）、又は1.5~20phrの量の一種以上の過酸化物を含もう。過酸化物に加えて、適切な促進剤、助剤又は活性剤を使用することができる。促進剤又は助剤又は活性化剤（存在する場合）の各々は、典型的には0.1~30phrの量で存在する。促進剤又は助剤又は活性化剤（存在する場合）は、0.2~25phr又は0.2~20phrの間で存在し得る。

【0039】

硫黄：
熱活性化架橋剤としては、硫黄を用いることができる。典型的には、硫黄が1~30phr、又は1.5~20phr（液体ポリエン成分100重量部当たりの部）の量で添加される。この量は、元素形態でのみ添加される硫黄を指すことが理解されるべきである。硫黄供与体も使用することができる。促進剤又は助剤又は活性化剤（存在する場合）の各々は、典型的には0.1~30phrの間で存在する。促進剤又は助剤又は活性化剤（存在する場合）は、0.2~25phr又は0.2~20phrの間で存在し得る。硫黄に加えて、適切な促進剤、助剤又は活性化剤を使用することができる。促進剤又は助剤又は活性化剤（存在する場合）の各々は、典型的には0.1~30phrの間で存在する。促進剤又は助剤又は活性化剤（存在する場合）は、0.2~25phr又は0.2~20phrの間で存在し得る。

【0040】

硫黄ドナーはまた、配合物に組み込まれる硫含有量を減少させるために、硫黄と共に使用され得る。硫黄供与体の非限定的な例は、チウラムテトラスルフィド及びモルホリン誘導体、例えばテトラメチルチウラムジスルフィド；4 , 4' - ジチオジモルホリン；ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド；及びチオカルバミルスルフェナミドである。

【0041】

促進剤：

一次硬化剤として硫黄と共に使用することができる促進剤の例にはスルフェンアミド、チアゾール、ジチオカルバメート、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド（CBS）のチウラム系化合物；N - *t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアジルス*

10

20

30

40

50

ルフェンアミド (T B B S) ; ジメチルジチオカルバメート亜鉛 (Z D M C) 、ジベンジルジチオカルバメート亜鉛 (Z B E C) ; 2 - メルカプトベンゾチアゾール (M B T) ; ベンゾチアジルジスルフィド (M B T S) が含まれるが、これらに限定されない。チアゾール (M B T 又は M B T S) 又はジチオカルバメート (Z D M C 又は Z B E C) のようないくつかの一次促進剤は、スルフェンアミドとの混合物で、又はスルフェンアミドの代わりに使用することができる。促進剤の他の非限定的な例はチウラム (例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド (T M T D) 又はテトラベンジルチウラムジスルフィド (T B z T D)) である。上記のジチオカルバメート又はキサントゲン酸塩、例えば亜鉛イソプロピルキサントゲン酸塩 (Z I X) 又はナトリウムイソプロピルキサントゲン酸塩 (N a I X) も使用することができる。

10

【0042】

活性化剤 :

一次架橋剤として有機過酸化物又は硫黄と共に使用することができる適切な活性剤の例としては金属酸化物、脂肪酸金属塩 (例えば、金属ステアリン酸塩) 、脂肪酸、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。非限定的な具体例としては、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、又はステアリン酸が挙げられる。

【0043】

助剤 :

硬化性液体ゴム組成物はまた、有機過酸化物及び / 又は硫黄との架橋に適合する少なくとも 1 つの助剤を含み得る。助剤は、1 分子当たり 1 つ以上のエチレン性不飽和部位 (炭素 - 炭素二重結合) を含有してもよく、アクリレート、メタクリレート、ビスマレイミド、ビニルエステル、アリル化合物、及びそれらの誘導体からなる群から選択されてもよい。本発明の好ましい態様において、硬化性液体ポリエン組成物は、合計で 0 p h r ~ 3 0 p h r の助剤を含む。他の実施形態では、液体ゴム組成物が 0 . 5 ~ 1 5 重量 % の助剤を含むことができる。適切な助剤の非限定的な例としては、金属アクリレート、金属メタクリレート、金属アクリレート塩、金属メタクリル塩が挙げられる。特に、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、アクリル酸亜鉛塩、及びメタクリル酸亜鉛塩を挙げることができる。

20

【0044】

また、これらの液状ポリエン系組成物を有機過酸化物で架橋する際に、助剤として硫黄を導入することもできる。硫黄含有量は、過酸化物との助剤として使用される場合、少なく、すなわち、0 . 5 重量 % 以下の硫黄であるべきである。

30

【0045】

非固形ゴム・非熱可塑性充填材 :

硬化性液状ゴム組成物は、前述の固体ゴム又は熱可塑性物質ではない少なくとも一種の充填材を含むことができる。特に、充填剤は、少なくとも 1 つの無機充填材を含むことができる。適切な充填剤には、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラック、クレー、タルク、マイカ、酸化カルシウム、アルミナ、炭酸マグネシウムなどを含む、硬化性液体ゴム組成物に関連する当技術分野で公知の充填剤のいずれも含まれる。前述の充填材は、熱処理又はシラン、樹脂、若しくはカチオン種で処理して、一部の過酸化物の分解を防止又は低減することができる。硬化性液体ゴム組成物は、1 5 ~ 7 0 重量パーセントの充填剤又は 2 5 ~ 6 0 重量パーセントの充填剤を含むことができる。

40

【0046】

その他の添加剤 :

任意選択で、特定の最終用途 (接着剤及びシーラント用途など) に望ましい最終特性を達成するために、1 つ又は複数の追加の成分を熱硬化性液体ゴム組成物に含めることができる。そのような任意の追加の構成要素の非網羅的なリストは、以下の通りである：

- 粘着付与剤及び / 又はカップリング剤；
- 官能化液体ゴム樹脂 (例えば、マレイン化液体ポリブタジエン樹脂) などの接着促進剤；

50

- 可塑剤又は增量剤油、例えばパラフィン系油、及び／又は
- 熱、熱酸化、又はオゾン分解に対する安定剤。

【0047】

代表的な使用：

本発明の熱硬化性液体ゴム組成物は、自動車及び他の車両用途におけるような、振動及び／又は音響ノイズの低減を意図した材料の製造に特に有用である。硬化状態の硬化性液体ゴム組成物は、音響減衰特性を有する。本発明の硬化性液体ゴム組成物から得られる硬化ゴムからなる物品を製造するために、当技術分野で知られている公知の又は従来のコーティング、成型、成形、形成又は含浸方法のいずれかを使用することができる。例えば、本発明の硬化性液体ゴム組成物は、一般にエラストマー成分を含有するエラストマー製品又は複合製品を含む、音響減衰部品、ベルト、ホース、ゴムローラ、工業製品、振動マウント、タイヤ、Oリング、ガスケット、ワイヤ及びケーブルコーティング、膨張継手などの製造に利用することができる。接着剤、シーラント及びコーティングとしての本発明の硬化性液体ゴム組成物の使用も企図される。一実施形態では、硬化性液体ゴム組成物は、噴霧、浸漬、ローラーコーティングなどの任意の適切な技術を使用して、基材表面（金属シート、パネル、又は他のそのような構成要素など）に適用され、次いで、硬化性液体ゴム組成物を硬化させるのに有効な温度に加熱される。したがって、硬化性液体ゴム組成物は、ポンピング及び／又は噴霧によって塗布することができる粘度を有するように配合することができる。例えば、硬化性液体ゴム組成物は、ロボットシステムなどの自動塗布システムの助けを借りて、ポンプ輸送可能及び／又は噴霧可能であってもよい。

10

20

【0048】

本発明のさらなる態様によれば、硬化ゴム組成物が提供される。硬化ゴム組成物は、硬化性低硫黄液状ゴム組成物を加熱することにより、ここに開示されるような硬化性液状ゴム組成物を硬化させて得られたものであってもよい。硬化性低硫黄液状ゴム組成物は、有利には硬化性液状ゴム組成物を約100～約240の温度又は約100～約190の温度に加熱することによって硬化可能である。硬化を行うために、硬化性組成物をその温度で5分～10時間保持する。このような硬化の結果、硬化性液状ゴム組成物は（例えば、架橋反応によって）固体のエラストマー（ゴム状）組成物に変換される。典型的には、硬化が硬化性液体ゴム組成物は、少なくともポリマー成分を含む所望の架橋反応を開始するのに有効な温度に加熱することによって達成される。典型的には、適切な硬化を達成するための時間が5分～10時間である。

30

【0049】

硬化条件：

典型的には、硬化は、硬化性液体ゴム組成物を所望の架橋反応を開始するのに有効な温度に加熱することによって達成される。硬化温度は、使用される架橋系、ならびに硬化性液体ゴム組成物の他の成分の反応性に依存するが、一般的に言えば、約100～約240の範囲内の温度が適切である（約100～約190の温度が典型的に好ましい）。加熱は、所望の硬化状態を達成するのに有効な時間実施することができる。このような硬化時間は多くの要因に依存して可変であるが、典型的には約5分～約10時間である。

40

【0050】

本発明の様々な例示的な態様は、以下のように要約することができる：

【0051】

態様1. 熱硬化性液体ゴム組成物であって、

a. ポリエン主鎖を含有している液体ポリエン又はそれぞれがポリエン主鎖を含有している液体ポリエンの混合物であって、

重合された単位として全モル基準で、

i. ポリエン主鎖に沿った少なくとも45モルパーセントのC2～13ペンダント基をもたらす、少なくとも一種のモノマー、

ii. ポリエンの主鎖に沿った少なくとも20モルパーセントのC2～5ペンダント基をもたらす、少なくとも一種のモノマー、及びポリエンの主鎖に沿った少なくとも7モ

50

ルパーセントの C 6 ~ 1 3 ペンダント基をもたらす、少なくとも一種のモノマー、
を含む、液体ポリエン成分、並びに

b . 少なくとも 1 つの熱活性化架橋剤、
を含有しており；かつ

硬化後に、前記熱硬化性ゴム組成物は、

周波数 5 0 H z 、振幅 3 μ m 、温度 - 1 0 ~ 4 5 で測定したとき、 0 . 5 1 より大きい値である損失係数 (tan) ；

- 1 0 を超える最大損失係数温度；及び

2 5 のトルエン中での平衡重量増加によって測定される、 4 0 重量 % ~ 1 7 0 重量 % の膨潤比、

を有している、硬化ゴム組成物を生成する、
熱硬化性液体ゴム組成物。

【 0 0 5 2 】

態様 2 : 前記液体ポリエン成分は、 2 0 0 0 g / m o l を超える重量平均分子量、及び
2 5 で 5 0 0 ~ 7 0 0 , 0 0 0 m P a · s e c のブルックフィールド S スピンドル粘度
を有する、態様 1 に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【 0 0 5 3 】

態様 3 : 前記熱硬化性液状ゴム組成物は、合計で 0 重量 % ~ 1 重量 % である固体ゴム又
は固体熱可塑性プラスチックを含有する、態様 1 又は態様 2 に記載の熱硬化性液体ゴム組
成物。

【 0 0 5 4 】

態様 4 : 前記液体ポリエン又は前記液体ポリエンの混合物中の少なくとも一種の液体ポ
リエンは、水酸基又はその官能誘導体で末端化されている、態様 1 ~ 3 のいずれか一つに
記載の熱硬化性液状ゴムポリエン組成物。

【 0 0 5 5 】

態様 5 : 硬化後に、前記硬化ゴム組成物は、 A S T M 規格 D 2 2 4 0 - 1 5 によって測
定したときに、 5 5 より大きいショア A 硬度を有する、態様 1 ~ 4 のいずれか一つに記載
の熱硬化性液体ゴム組成物。

【 0 0 5 6 】

態様 6 : 前記 C 2 ~ C 1 3 ペンダント基をもたらす少なくとも一種のモノマーは、 C 4
~ C 1 5 ジエン、 C 6 ~ C 1 5 トリエン、 C 8 ~ C 1 5 テトラエン、 1 5 以下の炭素原子
数を含んでいるビニル芳香族化合物、及びこれらの混合物からなる群から選択される、態
様 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の熱硬化性液状ゴム組成物。

【 0 0 5 7 】

態様 7 : 前記 C 2 ~ C 1 3 ペンダント基をもたらす少なくとも 1 つのモノマーは、スチ
レン；アルファ - メチルスチレン； 2 - メチルスチレン； 3 - メチルスチレン； 4 - メチ
ルスチレン； 4 - プロピルスチレン； 4 - t - ブチルスチレン； 4 - シクロヘキシルスチ
レン； 2 , 4 - ジメチルスチレン； 2 , 4 - ジイソプロピルスチレン； 2 , 4 , 6 - トリ
メチルスチレン； 1 - ビニルナフタレン； 2 - ビニルナフタレン； N,N - ジエチル - 4 -
アミノエチルスチレン； ビニルピリジン； 4 - メトキシスチレン； モノクロロスチレン；
ジクロロスチレン； デジニルベンゼン； 及びこれらの混合物からなる群から選択される少
なくとも 1 つのビニル芳香族化合物を含む、態様 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の熱硬化性
液体ゴム組成物。

【 0 0 5 8 】

態様 8 : 前記 C 2 ~ C 1 3 ペンダント基をもたらす少なくとも 1 つのモノマーは： a)
ブタジエン、イソブレン、 2 , 3 - ジメチルブタジエン、 2 - フェニルブタジエン、 1 ,
3 - ペンタジエン、 2 - メチル - 1 , 3 - ペンタジエン、 1 , 3 - ヘキサジエン、 1 , 3
- オクタジエン、 1 , 3 - シクロヘキサジエン、 2 - メチル - 1 , 3 - オクタジエン、 及
びこれらの混合物からなる群から選択される C 4 ~ C 1 4 ジエン； b) 1 , 3 , 7 - オク
タトリエン、 ミルセン、 及びこれらの混合物からなる群から選択される C 6 ~ C 1 5 トリ

10

20

30

40

50

エン；又はc) ファルネセンのうちの少なくとも1つを含む、態様1～7のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【0059】

態様9：前記C2～C13ペンダント基をもたらす少なくとも一種のモノマーは、ブタジエン、イソプレン、アルファ-メチルスチレン、スチレン、ミルセン、ファルネセン、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様1～8のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【0060】

態様10：前記C2～C5ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーが、C4～C7ジエン、C6～C7トリエン、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様1～9のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物。10

【0061】

態様11：前記C6～C13ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーは、C8～C15ジエン、C8～C15トリエン、C8～C15テトラエン、8～15個の炭素原子を含むビニル芳香族モノマー、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様1～10のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【0062】

態様12：前記C2～C5ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーは、ブタジエン；イソプレン；2,3-ジメチルブタジエン；1,3-ペンタジエン；2-メチル-1,3-ペンタジエン；1,3-ヘキサジエン；1,3-シクロヘキサジエン；及びそれらの混合物からなる群から選択され；かつ前記C6～C13ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーは、1,3-オクタジエン；2-メチル-1,3-オクタジエン；1,3,7-オクタトリエン；ミルセン；スチレン；アルファ-メチルスチレン；2-メチルスチレン；3-メチルスチレン；4-メチルスチレン；4-プロピルスチレン；4-t-ブチルスチレン；4-シクロヘキシルスチレン；2,4-ジメチルスチレン；2,4-ジイソプロピルスチレン；2,4,6-トリメチルスチレン；1-ビニルナフタレン；2-ビニルナフタレン；N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン；ビニルピリジン；4-メトキシスチレン；モノクロロロスチレン；ジクロロスチレン；ジビニルベンゼン；ファルネセン；及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様1～11のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物。20

【0063】

態様13：前記熱活性架橋剤が硫黄を含み、かつ前記熱硬化性液体ゴム組成物が少なくとも一種の促進剤及び少なくとも一種の活性剤を更に含む、態様1～12のいずれか一つに記載の熱硬化性液状ゴム組成物。

【0064】

態様14：前記少なくとも一種の促進剤は、スルフェンアミド、チアゾール、ジチオカルバメート、チウラム系化合物、及びそれらの混合物からなる群から選択され；かつ前記少なくとも一種の活性剤は、金属酸化物、脂肪酸金属塩、脂肪酸、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様13に記載の熱硬化性液状ゴム組成物。30

【0065】

態様15：前記少なくとも一種の促進剤は、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)、N-t-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS)、及びそれらの混合物からなる群から選択され、かつ前記少なくとも1つの活性剤は、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様13又は14に記載の熱硬化性組成物。40

【0066】

態様16：前記熱活性化架橋剤は、47～127の10時間半減期温度を有する有機過酸化物を含む、態様1～12のいずれか一つに記載の熱硬化性液状ゴム組成物。

【0067】

態様17：前記熱硬化性液体ゴム組成物は、金属酸化物と脂肪酸と少なくとも一種の助50

剤とを更に含み、前記少なくとも一種の助剤は、金属アクリレート、金属メタクリレート、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様16に記載の熱硬化性液状ゴム組成物。

【0068】

態様18：前記液状ポリエン成分は、2500g/molを超える重量平均分子量を有する、態様1～17のいずれか一つに記載の熱硬化性液状ゴム組成物。

【0069】

態様19：10～80重量パーセントの液体ポリエン成分を含む、態様1～18のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【0070】

態様20：15～55重量パーセントの液体ポリエン成分を含む、態様1～19のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【0071】

態様21：少なくとも一種の充填材を更に含む、態様1～20のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【0072】

態様22：前記少なくとも一種の充填材は、炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラック、クレー、タルク、マイカ、酸化カルシウム、アルミナ、炭酸マグネシウム、及びこれらの混合物からなる群から選択される、態様21に記載の熱硬化性液状ゴム組成物。

【0073】

態様23：15～70重量パーセントの前記少なくとも一種の充填材を含む、態様1～22のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【0074】

態様24：25～60重量パーセントの前記少なくとも一種の充填材を含む、態様21～23のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

【0075】

態様25：前記組成物は、100～190の間で硬化可能である、態様1～24のいずれか一つに記載の熱硬化性液状ゴム組成物。

【0076】

態様26：態様1～25のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物、少なくとも一種の充填材、及び少なくとも一種の接着促進剤とを含む、接着剤組成物。

【0077】

態様27：態様1～25のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物、及び少なくとも一種の充填材を含む、シーラント組成物。

【0078】

態様28：前記損失係数(tan)が周波数50Hz、振幅3μm、温度-10～+35で測定した場合に0.53より大きい、請求項1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物を含む、態様1～25のいずれか一つに記載の熱硬化性液体ゴム組成物を含む振動減衰組成物。

【0079】

態様29：態様1～28に記載の熱硬化性液状ゴム組成物の硬化反応生成物である、硬化ゴム組成物であって、

100～240の間の温度で5分間～10時間硬化した後、前記熱硬化性液状ゴム組成物は、以下を有する硬化ゴム組成物をもたらす、硬化ゴム組成物：

i) 周波数50Hz、振幅3μm、温度-10～45で測定したときに、0.51より大きい損失係数(tan)；

ii) -10を超える最大損失因子温度；及び

iii) 25でのトルエン中での平衡重量増加によって測定される、40重量%～170重量%の膨潤比。

【0080】

10

20

30

40

50

本明細書内では明確かつ簡潔な明細書を書くことを可能にする方法で実施形態を説明してきたが、実施形態は本発明から逸脱することなく、様々に組み合わされてもよく、又は分離されてもよいことが意図され、理解されるのである。例えば、本明細書に記載される全ての好ましい特徴は、本明細書に記載される本発明の全ての態様に適用可能であることが理解されるのである。

【0081】

いくつかの実施形態では、本明細書中の本発明が硬化性液体ゴム組成物、硬化性液体ゴム組成物を使用するプロセス、又は硬化性液体ゴム組成物を使用して作製された物品の基本的かつ新規な特徴に実質的に影響を及ぼさない任意の要素又はプロセスステップを除外するものと解釈することができる。さらに、いくつかの実施形態では、本発明が本明細書で指定されていない任意の要素又はプロセスステップを除外するものと解釈することができる。

10

【0082】

本発明は特定の実施形態を参照して本明細書に例示され、説明されるが、本発明は示される詳細に限定されることを意図されない。むしろ、本発明から逸脱することなく、特許請求の範囲の当量の範囲及び範囲内で、様々な改変を詳細に行うことができる。

【実施例】

【0083】

以下の非限定的な実施例は、本発明の態様から得られる利点を説明する目的で提供される。

20

【0084】

【表1】

表1：配合物に用いた液状ゴム樹脂の特性：

液体ポリエン	組成物のモルパーセント			ブタジエンの ビニル含有量 (%)	ペンドント 基含有量 (mol %)	Mw (g/mol)	25°C sでの 粘度 (mPa·s)
	ブタジエン (%)	スチレン (%)	ファルネセン (%)				
L PB 1	100			15	15	4800	1500
L PB 2	100			28	28	9500	15000
L PB 3	100			58	58	1700	1500
L PB 4	100			80	80	3400	115000
L PB 5	100			60	60	3150	4000
H T P B *	100			65	65	3600	13000
SBコポリマー-1	72	28		30	49	3850	17500
SBコポリマー-2	75	25		70	77	5450	610000
P F D 1 *			100		100	3600	1700
P F D 2 *			100		100	25000	11000
BU-FENE コポリマー-1	93		7	51	54	2700	2800
BU-FENE コポリマー-2	85		15	48	55	2400	1900

30

(*) ヒドロキシル官能基で終結した液体ポリエン

【0085】

液体ゴム樹脂の微細構造を規定する方法及びペンドント基の規定

40

¹H核磁気共鳴(NMR)方法を用いて、溶媒としてCDC13を用いたBrucker Avance III 400MHz分析計を用いて、液体ゴム樹脂(特に以下の表に列挙されるものの)の微細構造を決定した。分析プロトコルは、Iranian Polymer Journal 12(6)、2003、p515-521及びPolymer Engineering and Science、2007、p87-94;ならびに2016年10月11-13日のACS Cleveland、OH、Fall 190th Technical Meeting of Rubber Divisionで発表されたProceedings of conferenceに定義されている。

【0086】

50

ペンドント基の含有量 :

上記の表 1において、ペンドント基含有量と呼ばれる新しい基準が、液体ポリエン成分を特徴付けるために定義される。これは、液体ゴムポリエン成分の微細構造中に存在するペンドント基のモル量に相当し、3つの値を加えることによって計算される：

- ・ポリエン成分中のブタジエンコモノマーのモルパーセントのビニルパーセント
- ・ポリエン成分中のスチレンコモノマーのモルパーセント
- ・ポリエン成分中のファルネセンコモノマーのモルパーセント

【 0 0 8 7 】

ブタジエン成分は様々な量の基を有することができるので、ブタジエンコモノマーによって寄与されるポリエン主鎖に沿ったペンドント基の総モル量は、液体ポリエン中のブタジエンのモルパーセントのビニル%倍である。

10

【 0 0 8 8 】

ポリエン成分中のペンドント基のモルパーセントの計算例：

表 1に詳述されるように、組成物「S B コポリマー 1」は 72 モルパーセントのブタジエンコモノマーを含有し、そのうちの 30 パーセントはビニルペンドント基として存在する。「S B コポリマー 1」はまた、28 モルパーセントのスチレンコモノマーを有し、そのうちの 100 パーセントはペンドント基として存在する。したがって、「S B コポリマー 1」中のペンドント基の合計モルパーセントは、以下のように計算される：

$$(0.30 \times 72) = \text{ブタジエン P L U S からの } 21 \text{ モルパーセントのペンドント基}$$

$$(1.0 \times 28) = \text{スチレンからの } 28 \text{ モルパーセントのペンドント基}$$

$$21\% + 28\% = S B \text{ コポリマー 1 における } 49 \text{ モルパーセントのペンドント基}$$

20

【 0 0 8 9 】

疑いを避けるために、ポリエン成分中の 100 個のモノマー単位を考慮すると、上記の説明によれば、21 個のモノマー単位はビニルペンドント基を有し、28 個のモノマー単位はフェニルペンドント基を有し、したがって、100 個のモノマー単位の合計 49 個はペンドント基を有する。

【 0 0 9 0 】

2 つ以上のポリエンの混合物を含有するポリエン成分については、ペンドント基のモルパーセントが全体として混合物に基づく。例えば、以下の実施例を参照すると、比較例 1 及び 2 (以下の表 1 及び 2) は、70 重量パーセントの「L P B 1」及び 30 重量パーセントの「L P B 2」であるポリエン成分を含む。上記表 1 を参照すると、L P B 1 は $M_w = 4800 \text{ g/mol}$ を有し、15 モル% のペンドント基含有量を有する。L P B 2 は、 $M_w = 9500 \text{ g/mol}$ 及び 28 モル% のペンドント基を有する。したがって、このポリエン成分は、82 モルパーセントの L P B 1 及び 18 モルパーセントの L P B 2 を含むことを計算することができる。従って、ポリエン成分は全体として $(0.82 \times 15) + (0.18 \times 28) = 17.3$ モルパーセントのペンドント基含有量を有する。

30

【 0 0 9 1 】

疑いを避けるために、ポリエン成分中に 100 個のモノマー単位を考慮すると、上記の説明によれば、ポリエン成分を含む混合物中のモノマー単位の 17.28 がビニルペンドント基を有する。

40

【 0 0 9 2 】

液状ゴム樹脂の重量平均分子量の測定方法：

標準サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を利用して、脱気装置、アイソクラティックポンプ及び RID (屈折率) 検出器を用いた Agilent 1260 Infinity II セットアップで液体ゴム試料の平均分子量を決定する。

【 0 0 9 3 】

SEC 分析は、THF (テトラヒドロフラン) 中で、1 つの Styragel HR4 E カラム及び屈折率検出を用いて行う。SEC 分析のために、15 mg の液体ゴム試料を、1 滴のトルエン (内部標準) を含有する 15 ml の THF (純度：99.5% - 安定化 Normapur 又は同等物) 溶液に溶解した。SEC 分析の条件は、以下のとおりで

50

あった：注入容量について $20 \mu l$ ；流量について 1.0 ml/min 、及び温度について 35°C 。

【0094】

低分子量ブタジエン系ホモポリマー及びブタジエン- α -（-）ファルネセンコポリマーの重量平均分子量 (M_w) 値を、インハウス (in-house) のポリ(ブタジエン) 較正を用いた較正によって決定した。低分子ブタジエン-スチレンコポリマー及びポリ(trans -ブタジエン-ファルネセン)の M_w 値を、ポリ(スチレン)較正標準を用いて計算した。

【0095】

液状ゴム樹脂の粘度：

液体ゴム樹脂の粘度値は、「S」シリアル紡錘を用いて Brookfield DV-II 粘度計で 25°C で測定した。安定した温度で測定を行うために、ブルックフィールド粘度計のチャンバーを、 25°C の温度設定点を有する LAUDA L100 浴に連結した。

【0096】

熱硬化性液体ゴム系組成物の調製及び硬化した組成物の特性の測定：

液体ゴム系組成物は、スピードミキサー（成分を少なくとも 3000 rpm で混合することができる）を用いて室温で調製した。

例示的な手順は以下の通りであった：

ステップ1：配合物中に含まれる液体ゴム、架橋剤、金属酸化物、酸化防止剤及び他の化学物質を添加し、次いでそれらを 3000 rpm で 60 秒間混合する；

ステップ2：充填材の半分の量を組成物に添加し、次いでそれを 3000 rpm で 60 秒間混合する；

ステップ3：組成物中に残りの量の充填材を添加し、次いでそれを 3000 rpm で 60 秒間混合する；

ステップ4：180秒間、 3000 rpm で最後の混合ステップを開始する前に、製剤の視覚的制御（製剤の均一性をチェックするため）を行う。

【0097】

混合工程後、全ての組成物を $100^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ の温度範囲で硬化させた。

硬化ステップは、以下のサイズ： $75 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 3.7 \text{ mm}$ を有するシートを得るために、型内で実施された。

【0098】

膨潤試験：

硬化したシートから、以下の寸法： $25 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 3.7 \text{ mm}$ を有する 2 つの試験片を切断し、秤量した（初期重量 - 約 $0.7 \text{ g} \sim 1.0 \text{ g}$ ）。平衡膨潤が起こるまで、各試料を純粋なトルエン、密封ガラス瓶中に室温 (25°C) で完全に浸漬した。膨潤試験には約 24 時間かかる。この工程が完了したら、膨潤した試料を瓶から取り出した。各試料の表面から過剰のトルエンを拭き取り、膨潤した試料の重量（膨潤重量）を直ちに測定した。

【0099】

試料の初期重量及び膨潤試験終了時の重量から、膨潤比（膨潤比）を計算することができる：

$$\text{膨潤割合 (\%)} = 100 \times [(\text{膨潤重量} - \text{初期重量}) / \text{初期重量}]$$

【0100】

ショア A 硬さ：

ショア A 硬さ装置を用いて、各組成物の硬化シートの硬さを測定した。

シート厚は室温 ($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) で 3.7 mm であった。

ショア A 硬さは、少なくとも 20 秒の測定期間に後に記録した。

ショア A 硬さは、ASTM D2240-15 に従って測定した。

【0101】

最大損失係数及び最大損失係数温度：

10

20

30

40

50

最大損失係数と最大損失係数の温度を決定するために、Shear Sandwich クランプで操作する Q 8 0 0 DMA (Dynamic Mechanical Analyzer) 装置 (TA Instruments 製) で組成物を試験した。10 mm × 10 mm × 3.7 mm のサイズを有する試験片を、各組成物の硬化シートから切り出し、以下の条件に従って DMA 装置を用いて分析した：

- 振幅 : 3 μm
- 周波数 : 50 Hz
- 温度範囲 : -80 ~ +80

【0102】

50 Hz での最大損失係数は、その DMA 分析中に記録された、組成物の $\tan \delta$ 曲線上で観察された最大 $\tan \delta$ 値に対応する。

【0103】

硫黄系で硬化した製剤：

上述のように、液体ポリエンをベースとする熱硬化性液体ゴム組成物製剤は、概して硫黄及び促進剤を含有する系で架橋された、ペンドント基を有する。低ビニルポリブタジエン（主液体ゴム樹脂として）をベースとするいくつかの組成物を調製した（表 2 の比較 1 及び比較 2 の組成物を参照のこと）。それらの減衰性能は、「基準」であると考えられる。それらの最大損失係数は -80 未満の温度である。成分の全ての量は、以下の表において液体ゴム (phr) の百分率によって示されている。

【0104】

【表 2】

表 2：硫黄系架橋剤で硬化した組成物

組成（液体ポリエンのための表 1）	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3
L PB 1	70.0	70.0			
L PB 2	30.0	30.0			
HTPB			100.0		
L PB 5				100.0	
PFD 1					100.0
OMYALITE® 900M ⁺	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5
硫黄	19.9	9.5	18.5	16.2	15.2
スルフェンアミドベースの促進剤 ⁺⁺	15.3	7.0	18.5	6.5	15.2
チウラムベースの促進剤 ⁺⁺⁺	4.6	2.5		9.7	
酸化亜鉛 ⁺⁺⁺⁺	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
ステアリン酸亜鉛 ⁺⁺⁺⁺⁺	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
合計	213.7	192.9	210.9	206.3	204.3
膨潤率 (%)	+65%	+103%	+93%	+90%	+66%
ショア A 硬度	76	66	70	70	73
最大損失係数 (50 Hz)	0.464	0.630	0.785	0.683	0.680
最大損失係数温度	-9°C	-32°C	+36°C	+32°C	+2°C

(+) OMYALITE (登録商標) 900M : OMYA 社製粉末炭酸カルシウム

(++) 製剤に組み込まれる最も好ましい一次促進剤は、CBS 又は TBS としてのス

10

20

30

40

50

ルフェンアミドである。チアゾール（M B T 又はM B T S）又はジチオカルバメート（Z D M C 又はZ B E C）などのいくつかの他の一次促進剤を、スルフェンアミドとの混合物で、又はスルフェンアミドの代わりに使用することができる。

(+ + +) 最も好ましい超促進剤は、T M T D 又はT B z T D のようなチウラムである。ジチオカルバメート又はキサンタートも使用することができる。

(+ + + +) 酸化亜鉛 - V W R C h e m i c a l s からのA n a l a R N O R M A p u r / 酸化カルシウム又は酸化マグネシウムのような他の金属酸化物は、液状ゴムベースの配合物に組み込むことができる。

(+ + + + +) 全有機からのステアリン酸亜鉛 - / 他の金属ステアレートもまた、製剤中に導入することができ、又はステアリン酸のような脂肪酸で置き換えることができる。

【 0 1 0 5 】

低ビニル含有量のポリブタジエンを、45%を超えるペンダント基含有量及び2000 g / mol 以上のM w を有するブタジエン系ホモポリマー又はファルネセンホモポリマーで置換することにより、組成物の最大損失因子値は「比較」組成物と同様又はそれ未満の膨潤比で約7.5%増加する。さらに、上記表2の基準「実施例」を有する3つの組成物は、-10 ~ +45 の温度範囲で最大損失因子を有する。

【 0 1 0 6 】

【表3】

表3：硫黄系架橋剤で硬化した組成物

組成（液体ポリエンのための表1）	比較例1	比較例2	実施例4	実施例5	実施例6
L P B 1	70. 0	70. 0			
L P B 2	30. 0	30. 0			
S B コポリマー1			100. 0		
B U - F E N E コポリマー1				100. 0	
B U - F E N E コポリマー2					100. 0
OMYALITE® 900M ⁺	58. 5	58. 5	58. 5	58. 5	58. 5
硫黄	19. 9	9. 5	16. 4	16. 1	17. 4
スルフェンアミド ベースの促進剤 ⁺⁺	15. 3	7. 0	16. 4	8. 1	9. 0
チウラムベースの 促進剤 ⁺⁺⁺	4. 6	2. 5		8. 0	8. 4
酸化亜鉛 ⁺⁺⁺⁺	7. 7	7. 7	7. 7	7. 7	7. 7
ステアリン酸亜鉛 ⁺⁺⁺⁺⁺	7. 7	7. 7	7. 7	7. 7	7. 7
合計	213. 7	192. 9	206. 7	206. 1	208. 7
膨潤率 (%)	+65%	+103%	+95%	+100%	+91%
ショアA硬度	76	66	70	69	69
最大損失係数 (50Hz)	0. 464	0. 630	0. 685	0. 751	0. 764
最大損失係数温度	-9°C	-32°C	+19°C	+30°C	+40°C

(+) O M Y A L I T E (登録商標) 900M : O M Y A 社製粉末炭酸カルシウム

(+ +) 製剤に組み込まれる最も好ましい一次促進剤は、C B S 又はT B B S としてのスルフェンアミドである。チアゾール（M B T 又はM B T S）又はジチオカルバメート（Z D M C 又はZ B E C）などのいくつかの他の一次促進剤を、スルフェンアミドとの混合物

10

20

30

40

50

で、又はスルフェンアミドの代わりに使用することができる。

(+ + +) 最も好ましい超促進剤は、TMTD又はTBzTDのようなチウラムである。

ジチオカルバメート又はキサンテートも使用することができる。

(+ + + +) 酸化亜鉛 - VWR ChemicalsからのAnalal R NORMA pur / 酸化カルシウム又は酸化マグネシウムのような他の金属酸化物は、液状ゴムベースの配合物に組み込むことができる。

(+ + + + +) Across Organicsからのステアリン酸亜鉛 - /他の金属ステアレートもまた、製剤中に導入することができ、又はステアリン酸のような脂肪酸で置き換えることができる。

【0107】

10

(これらの基準を満たさない液体ポリブタジエンの代わりに) 硫黄系で硬化した配合物中に、2000 g / mol 以上の分子量及び45 %を超えるペンドント基含有量を有するブタジエン系コポリマーを組み込むと、液体ポリエン系組成物の減衰性能が -10 ~ +45 の温度範囲で少なくとも8 %改善される。液体ゴム系組成物の粘度は、ファルネセン系ホモポリマー及び / 又はブタジエン - ファルネセンコポリマーの組み込みのために著しく低下することも明らかである。(上記表1を参照されたい)

【0108】

20

有機過酸化物で硬化した製剤

45 %を超えるペンドント基含有量及び2000 g / mol を超えるMwを有する液体ポリエン成分が液体ゴムを含む製剤の減衰性能を改善することができるかどうかを確立するために、いくつかの過酸化物硬化製剤を調製した。成分の全ての量は、以下の表において、液体ポリエンの百分率(phr)によって示される。

【0109】

30

【表4】

表4：過酸化物系架橋剤で硬化した組成物

組成(液体ポリエンのための表1)	比較例3	比較例4	比較例5	実施例7	実施例8	実施例9
L PB 1			100. 0			
L PB 3	100. 0	100. 0				
L PB 5				100. 0		
L PB 4					100. 0	
HTPB						100. 0
OMYALITE® 900M ⁺	58. 8	58. 8	58. 8	58. 8	58. 8	58. 8
有機過酸化物 ⁺⁺	13. 4	12. 7	15. 9	12. 0	4. 4	5. 7
酸化亜鉛 ⁺⁺⁺	5. 7	5. 7	5. 7	5. 7	5. 7	5. 7
ステアリン酸 ⁺⁺ ++	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9
合計	178. 8	178. 1	181. 3	177. 4	169. 8	171. 3
膨潤率(%)	66%	74%	82%	66%	83%	80%
ショアA硬度	70	68	75	70	74	71
最大損失係数 (50Hz)	0. 490	0. 495	0. 480	0. 554	0. 598	0. 555
最大損失係数温度	+13°C	+6°C	-38°C	+5°C	+34°C	+24°C

40

(+) OMYALITE (登録商標) 900M : OMYA社製粉末炭酸カルシウム

(++) 組成物中に代わりに導入される有機過酸化物は、47 ~ 127 の10時間半減期温度によって特徴付けられる(PERGAN冊子による)。有機過酸化物は、組成物の硬化温度(100 ~ 190)に応じて選択されるべきである。液体ゴム樹脂の架橋を最適化するために、有機過酸化物の混合物が推奨される。

(++) 酸化亜鉛 - VWR ChemicalsからのAnalal R NORMA pur / 酸化カルシウム又は酸化マグネシウムのような他の金属酸化物は、液状ゴムベースの配

50

合物に組み込むことができる。

(+ + + +) ステアリン酸(等級:合成用) - M e r c k K G a A / 他の脂肪酸も製剤に導入することができる。

【 0 1 1 0 】

$M_w > 2500\text{ g/mol}$ 及び 45% より高いビニル含有量を有する液体ポリブタジエンを組み込むことにより、「比較」組成物と比較して、より低い又は同様の膨潤比で、-10 ~ +40 の温度範囲で、組成物の最大損失係数値を約 10% 増大させることができる。

【 0 1 1 1 】

【表 5】

10

表 5 : 過酸化物系架橋剤で硬化した組成物

組成(液体ポリエンのための表 1)	比較例 4	比較例 5	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
L P B 1		100. 0				
L P B 3	100. 0					
S B コポリマー-1			100. 0			
S B コポリマー-2				100. 0		
B U - F E N E コポリマー-2					100. 0	
P F D 1						60
P F D 2						40
OMYALITE ® 900M ⁺	58. 8	58. 8	58. 8	58. 8	58. 8	58. 8
有機過酸化物 ⁺⁺	12. 7	15. 9	13. 4	7. 7	14. 7	16. 7
酸化亜鉛 ⁺⁺⁺	5. 7	5. 7	5. 7	5. 7	5. 7	5. 7
ステアリン酸 ⁺⁺ ⁺⁺	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9
合計	178. 1	181. 3	178. 8	173. 1	180. 1	182. 1
膨潤率(%)	+74%	+82%	+84%	+68%	+74%	+65%
ショアA硬度	68	75	75	76	70	73
最大損失係数 (50Hz)	0. 495	0. 480	0. 609	0. 603	0. 624	0. 586
最大損失係数温度	+6°C	-38°C	-8°C	+44°C	-1°C	-5°C

20

30

(+) O M Y A L I T E (登録商標) 900M : O M Y A 社製粉末炭酸カルシウム

(+ +) 組成物中に代わりに導入される有機過酸化物は、47 ~ 127 の 10 時間半減期温度によって特徴付けられる(PERGAN 冊子による)。有機過酸化物は、組成物の硬化温度(100 ~ 190)に応じて選択されるべきである。液体ゴム樹脂の架橋を最適化するために、有機過酸化物の混合物が推奨される。

(+ + +) 酸化亜鉛 - V W R C h e m i c a l s 社の A n a l a R N O R M A p u r である。酸化カルシウム又は酸化マグネシウムのような他の金属酸化物は、液体ゴムベースの配合物に組み込むことができる。

(+ + + +) ステアリン酸(等級:合成用) - メルク K G a A 製。他の脂肪酸も製剤に導入することができる。

40

【 0 1 1 2 】

45モル%を超えるペンドント基含有量及び 2000 g / モルを超える M_w を有する低 M_w ブタジエンホモポリマーをブタジエン - スチレン又はブタジエン - ファルネセンコポリマーで置換することにより、参照配合物と比較して、同様の架橋密度で広い温度範囲にわたって製剤の最大損失係数($\tan \delta$)値が少なくとも 20% 増加することが観察される。

【 0 1 1 3 】

ポリファルネセンジオールは有機過酸化物によって架橋することができる。ポリファルネセンジオールをベースとする組成物は、上記表 5 に特定される比較組成物よりも高い最

50

大損失因子値（約15%高い）を特徴とする。

本開示は更に以下の態様を含んでいる：

《態様1》

熱硬化性液体ゴム組成物であって、

a. ポリエン主鎖を含有している液体ポリエン又はそれぞれがポリエン主鎖を含有している液体ポリエンの混合物であって、

重合された単位として、全モル基準で、

i. ポリエン主鎖に沿った少なくとも45モルパーセントのC₂～C₁₃ペンドント基をもたらす、少なくとも一種のモノマー、

i i. ポリエンの主鎖に沿った少なくとも20モルパーセントのC₂～C₅ペンドント基をもたらす、少なくとも一種のモノマー、及びポリエンの主鎖に沿った少なくとも7モルパーセントのC₆～C₁₃ペンドント基をもたらす、少なくとも一種のモノマー、

を含む、液体ポリエン成分、並びに

b. 少なくとも1つの熱活性化架橋剤、

を含有しており；かつ

硬化後に、前記熱硬化性ゴム組成物は、

(i) 周波数50Hz、振幅3μm、温度-10～45で測定したとき、0.51より大きい値である損失係数(tan)；

(ii)-10を超える最大損失係数温度；及び

(iii)25のトルエン中の平衡重量増加によって測定される、40重量%～170重量%の膨潤比、

を有している、硬化ゴム組成物を生成する、

熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様2》

前記液体ポリエン成分は、2000g/molを超える重量平均分子量、及び25で500～700,000mPa・secのブルックフィールドスピンドル粘度を有する、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様3》

前記熱硬化性液体ゴム組成物は、合計で0重量%～1重量%である固形ゴム又は固形熱可塑性プラスチックを含有する、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様4》

前記液体ポリエン又は前記液体ポリエンの混合物中の少なくとも一種の液体ポリエンは、水酸基又はその官能誘導体で末端化されている、態様1に記載の熱硬化性液体ゴムポリエン組成物。

《態様5》

硬化後に、前記硬化ゴム組成物は、ASTM規格D2240-15によって測定したときに、55より大きいショアA硬度を有する、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様6》

前記C₂～C₁₃ペンドント基をもたらす少なくとも一種のモノマーは、C₄～C₁₅ジエン、C₆～C₁₅トリエン、C₈～C₁₅テトラエン、15以下の炭素原子数を含んでいるビニル芳香族化合物、及びこれらの混合物からなる群から選択される、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様7》

前記C₂～C₁₃ペンドント基をもたらす少なくとも1つのモノマーは、スチレン；アルファ-メチルスチレン；2-メチルスチレン；3-メチルスチレン；4-メチルスチレン；4-プロピルスチレン；4-t-ブチルスチレン；4-シクロヘキシルスチレン；2,4-ジメチルスチレン；2,4-ジイソプロピルスチレン；2,4,6-トリメチルスチレン；1-ビニルナフタレン；2-ビニルナフタレン；N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン；ビニルピリジン；4-メトキシスチレン；モノクロロスチレン；ジクロロスチレン；ジジニルベンゼン；及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも

10

20

30

40

50

1つのビニル芳香族化合物を含む、態様6に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様8》

前記C2～C13ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーは：a) プタジエン、イソブレン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、及びそれらの混合物からなる群から選択されるC4～C14ジエン；b) 1,3,7-オクタトリエン、ミルセン、及びそれらの混合物からなる群から選択されるC6～C15トリエン；又はc) フアルネセンのうちの少なくとも1つを含む、態様6に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

10

《態様9》

前記C2～C13ペンダント基をもたらす少なくとも一種のモノマーは、ブタジエン、イソブレン、アルファ-メチルスチレン、スチレン、ミルセン、ファルネセン、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様10》

前記C2～C5ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーが、C4～C7ジエン、C6～C7トリエン、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

20

《態様11》

前記C6～C13ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーは、C8～C15ジエン、C8～C15トリエン、C8～C15テトラエン、8～15個の炭素原子を含むビニル芳香族モノマー、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様12》

前記C2～C5ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーは、ブタジエン；イソブレン；2,3-ジメチルブタジエン；1,3-ペンタジエン；2-メチル-1,3-ペンタジエン；1,3-ヘキサジエン；1,3-シクロヘキサジエン；及びそれらの混合物からなる群から選択され；かつ前記C6～C13ペンダント基をもたらす少なくとも1つのモノマーは、1,3-オクタジエン；2-メチル-1,3-オクタジエン；1,3,7-オクタトリエン；ミルセン；スチレン；アルファ-メチルスチレン；2-メチルスチレン；3-メチルスチレン；4-メチルスチレン；4-プロピルスチレン；4-t-ブチルスチレン；4-シクロヘキシルスチレン；2,4-ジメチルスチレン；2,4-ジイソプロピルスチレン；2,4,6-トリメチルスチレン；1-ビニルナフタレン；2-ビニルナフタレン；N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン；ビニルピリジン；4-メトキシスチレン；モノクロロスチレン；ジクロロスチレン；ジビニルベンゼン；ファルネセン；及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

30

《態様13》

前記熱活性化架橋剤が硫黄を含み、かつ前記熱硬化性液体ゴム組成物が少なくとも一種の促進剤及び少なくとも一種の活性剤を更に含む、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

40

《態様14》

前記少なくとも一種の促進剤は、スルフェンアミド、チアゾール、ジチオカルバメート-チウラム系化合物、及びそれらの混合物からなる群から選択され；かつ前記少なくとも一種の活性剤は、金属酸化物、脂肪酸金属塩、脂肪酸、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様13に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様15》

前記少なくとも一種の促進剤は、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)、N-t-er t -ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS)、及びそれらの混合物からなる群から選択され、かつ前記少なくとも1つの活性

50

剤は、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様14に記載の熱硬化性組成物。

《態様16》

前記熱活性化架橋剤は、47～127の10時間半減期温度を有する有機過酸化物を含む、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様17》

前記熱硬化性液体ゴム組成物は、金属酸化物と脂肪酸と少なくとも一種の助剤とを更に含み、前記少なくとも一種の助剤は、金属アクリレート、金属メタクリレート、及びそれらの混合物からなる群から選択される、態様16に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様18》

前記液体ポリエン成分は、2500g/molを超える重量平均分子量を有する、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様19》

10～80重量パーセントの液体ポリエン成分を含む、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様20》

15～55重量パーセントの液体ポリエン成分を含む、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様21》

少なくとも一種の充填材を更に含む、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様22》

前記少なくとも一種の充填材は、炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラック、クレータルク、マイカ、酸化カルシウム、アルミナ、炭酸マグネシウム、及びこれらの混合物からなる群から選択される、態様21に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様23》

15～70重量パーセントの前記少なくとも一種の充填材を含む、態様21に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様24》

25～60重量パーセントの前記少なくとも一種の充填材を含む、態様21に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様25》

前記組成物は、100～190の間で硬化可能である、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物。

《態様26》

態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物、少なくとも一種の充填材、及び少なくとも一種の接着促進剤とを含む、接着剤組成物。

《態様27》

態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物、及び少なくとも一種の充填材を含む、シーラント組成物。

《態様28》

前記損失係数(tan)が周波数50Hz、振幅3μm、温度-10～+35で測定した場合に0.53より大きい、態様1に記載の熱硬化性液体ゴム組成物を含む、振動減衰組成物。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 9 K	3/10 (2006.01)	F I	C 0 9 K	3/10	C
C 0 8 K	3/06 (2006.01)		C 0 8 K	3/06	

弁理士 青木 修二郎

(74)代理人 100217179

弁理士 村上 智史

(72)発明者 オリビエ ドゥフラン

フランス国, 5 7 4 8 0 マラン, リュ デ コケリコ, 1 2 ペ

(72)発明者 トマーシュ トルンカ

チェコ国, 2 7 2 0 6 クラドノ, ボダーレンスカー 2 3 6 0

(72)発明者 フィリップ ロドゥフィエ

フランス国, 5 7 7 3 0 プティ - エペルスビレ, シュマン デュ ロタンベル 1

審査官 中落 臣諭

(56)参考文献 特開2017-171716 (JP, A)

特開平06-079823 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

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

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8