

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-111901

(P2005-111901A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 25/08	B 3 2 B 25/08	4 F 1 0 0
C 0 8 K 5/13	C 0 8 K 5/13	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/3477	C 0 8 K 5/3477	
C 0 8 L 11/00	C 0 8 L 11/00	
//(C 0 8 L 11/00	C 0 8 L 11/00	
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-351499 (P2003-351499)	(71) 出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22) 出願日	平成15年10月10日(2003.10.10)	(72) 発明者	阿部 靖 新潟県西頸城郡青海町青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	宮内 俊明 新潟県西頸城郡青海町青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	松沢 吉彦 新潟県西頸城郡青海町青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		Fターム(参考)	4F100 AK28A AK29A AK46B AK48B AK53A AL05A BA02 EJ06 EJ19 EJ20 GB32
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 クロロブレン系ゴム組成物とナイロンとの加硫接着体

(57) 【要約】

【課題】

加工安定性と優れたゴム特性を有し、かつ強固にナイロンと加硫接着することを兼ね備えたクロロブレン系ゴム組成物およびその加硫接着体を提供する。

【手段】

クロロブレン系ゴム組成物とナイロンとの加硫接着体において、用いるクロロブレン系ゴム配合物は優れた加工安定性を保持し、かつナイロンと強固に接着することを目的として、クロロブレン系ゴム100重量部に対し、ポリブタジエンゴムを0.5~20重量部、エポキシ樹脂を0.5~4.5重量部、レゾルシンを0.1~5重量部、メチロールメラミンを0.5~15重量部含有するクロロブレン系ゴム組成物を見出した。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

クロロpren系ゴム100重量部に対し、ポリブタジエンゴムを0.5～20重量部、エポキシ樹脂を0.5～4.5重量部、レゾルシンを0.1～5重量部、メチロールメラミンを0.5～15重量部含有するクロロpren系ゴム組成物とナイロンとの加硫接着体。

【請求項 2】

請求項1に記載したナイロンがナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン4-6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12から選ばれた1種または2種以上の組み合わせからなる加硫接着体。

【請求項 3】

請求項1または2のいずれか1項に記載された加硫接着体を含む燃料油輸送用積層ホースまたは冷媒輸送用積層ホース。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、クロロpren系ゴム組成物とナイロンとの加硫接着体に関するものであり、更に詳しくは、このクロロpren系ゴム組成物が優れた加工安定性とゴム特性を有し、かつ強固にナイロンと加硫接着することを兼ね備えたクロロpren系ゴム組成物およびその加硫接着体を提供するものである。

【背景技術】**【0002】**

特開2001-200961には、クロロpren系ゴム100重量部に対してケイ酸またはその塩を10～50重量部、エポキシ樹脂を5～20重量部、フェノール樹脂を0.5～5重量部およびメチロールメラミンを0.5～5重量部配合してなるゴム組成物からなり、ポリアミドとカルボキシル基含有変性ポリオレフィンとをブレンドして得られる変性ポリアミドとの複合フレキシブルホースが提示されている。

【0003】

しかし、このゴム配合物はロール粘着が著しく酷く、また、加工安全性が劣る(スコッチタイムが短い)ことからゴム混練時にゴム配合物が硬くなる問題がある(例えば、特許文献1参照)。

【特許文献1】特開2001-200961**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本願は加工安定性と優れたゴム特性を有し、かつ強固にナイロンと加硫接着することを兼ね備えたクロロpren系ゴム組成物およびその加硫接着体を提供するものである。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

本発明者らは、クロロpren系ゴム組成物とナイロンとの加硫接着体において、用いるクロロpren系ゴム配合物は優れた加工安定性を保持し、かつナイロンと強固に接着することを目的に鋭意検討を重ねたところ、クロロpren系ゴム100重量部に対しポリブタジエンゴムを0.5～20重量部、エポキシ樹脂を0.5～4.5重量部、レゾルシンを0.1～5重量部、メチロールメラミンを0.5～15重量部含有するクロロpren系ゴム組成物を使用することを見出し、本発明を完成させた。

【発明の効果】**【0006】**

表1に示すように、クロロpren系ゴムにポリブタジエンゴム及びエポキシ樹脂、メチロールメラミン、レゾルシンを含有する本発明のクロロpren系ゴム組成物は、優れた加工安定性を有し、かつ強固にナイロンと接着する加硫物を与える。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

【0007】

以下、本発明について更に詳細に説明する。

本発明のクロロプレン系ゴム組成物におけるクロロプレン系ゴムは、クロロプレンゴムを主成分としてブタジエンゴムを含有するものであるが、その他のゴムとして、必要に応じ、天然ゴム、SBR、CSM、CPE、NBR、H-NBR、ACM、EPDM、CO、ECO、Q、FKM等を含有することが出来る。

【0008】

本発明のクロロプレンゴムは、クロロプレンの単独重合体またはクロロプレンとクロロプレンと共重合可能な他の単量体1種以上との混合物(以下、クロロプレン系単量体と称する)を重合させて得られた共重合体(以下、クロロプレン系ゴムと称する)である。

クロロプレンと共重合可能な単量体としては、例えば、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、硫黄、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、イソプレン、ブタジエン並びにアクリル酸、メタクリル酸またはこれらのエステル類などであり、本発明の目的を満たす範囲で用いることができる。

【0009】

本発明で用いるクロロプレンゴムを得る重合方法には特に制限はなく、クロロプレン系単量体をクロロプレンの重合に一般に用いられる重合開始剤の存在下に、通常用いられる方法により乳化重合して得ることができる。

この乳化重合を実施する場合の乳化剤は特に制限はなく、一般にクロロプレンの乳化重合に使用される乳化剤、例えば炭素数が6~22の飽和または不飽和の脂肪酸のアルカリ金属塩、ロジン酸または不均化ロジン酸のアルカリ金属塩、 α -ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のアルカリ金属塩などが用いられる。

【0010】

クロロプレンゴムは分子量調節剤の種類により、イオウ変性タイプ、メルカプタン変性タイプ、キサントゲン変性タイプに分類される。イオウ変性タイプは、イオウとクロロプレンを共重合したポリマーをチウラムジスルフィドで可塑化し、所定のムーニー粘度に調整するものである。メルカプタン変性タイプは、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類を分子量調節剤に使用するものである。また、キサントゲン変性タイプは、アルキルキサントゲン化合物を分子量調節剤に使用するものである。アルキルキサントゲン化合物の具体例としては、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィドなどがある。

アルキルキサントゲン化合物の使用量は、クロロプレン系重合体の分子量(あるいは、重合体を単離して得られるクロロプレンゴムのムーニー粘度)が適正となるように選定される。アルキル基の構造や目標とする分子量によって異なるが、一般にはクロロプレン系単量体100重量部に対して0.05~5.0重量部、好ましくは0.3~1.0重量部の範囲で用いられる。

【0011】

本発明のクロロプレンゴムとしては、いずれの変性タイプも使用可能である。しかし、硫黄変性タイプは、メルカプタン変性およびキサントゲン変性タイプに比較するとポリマー自体の耐熱性が劣るため、より耐熱性が要求される場合は、メルカプタン変性およびキサントゲン変性タイプを使用することが好ましい。

【0012】

重合開始剤としては、クロロプレンの乳化重合に一般に用いられる公知の過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物類が用いられる。

【0013】

本発明においては重合温度及びモノマーの最終転化率は特に制限されないが、重合温度は0~50であることが好ましく、更に20~50であることが好ましい。また、モノマー転化率は60~90%の範囲に入ることが好ましく、この添加率に達し

10

20

30

40

50

た時点で重合禁止剤を少量添加して重合を停止させる。

重合禁止剤としては、例えば、チオジフェニルアミン、4-ターシャリーブチルカテコール、2,2-メチレンビス-4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノールなどの通常用いられる禁止剤が用いられる。

【0014】

未反応の単量体は、例えば、スチームストリッピング法によって除去し、その後、ラテックスのpHを調整し、常法の凍結凝固、水洗、熱風乾燥などにより重合体を単離することができる。

【0015】

本発明のクロロレン系ゴムに添加されるポリブタジエンゴムは、ロール加工性を改善する目的で添加され、高シス-ブタジエンゴム、低シス-ブタジエンゴム等が挙げられる。ポリブタジエンゴムの添加量は、クロロレン系ゴム100重量部に対して0.5~20重量部が好ましく、更に好ましくは1~10重量部である。

ポリブタジエンゴムの添加量が0.5重量部以下では、ロール粘着性の改善効果が小さい。また、20重量部を越えるとスコーチタイムが短くなり加工安定性に問題を生じ、ゴムの引張り強度も低下する。

【0016】

本発明で用いるエポキシ樹脂は、エポキシ当量が100~6000程度のものをいう。エポキシ当量とは樹脂分子の大きさを表し、1当量のエポキシを含む樹脂のグラム数をいう。

本発明はエポキシ樹脂の種類に限定されるものではないが、市販の液状エポキシ樹脂または固形エポキシ樹脂の他、可撓性エポキシ樹脂、耐熱性のエポキシ樹脂のような特殊エポキシ樹脂等の公知のものが使用できるが、汎用の液状エポキシ樹脂のビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量:150~300)で十分効果を発現する。エポキシ樹脂の添加量は、クロロレン系ゴム100重量部に対して0.5~4.5重量部が適切である。エポキシ樹脂の添加量が0.5重量部より少ないとナイロンとの加硫接着性が不十分であり、また4.5重量部より多くなると加硫速度が遅くなり加硫ゴム物性が低下し好ましくない。

【0017】

本発明で用いるレゾルシンの添加量は、クロロレン系ゴム100重量部に対して0.1~5重量部が好ましく、更に好ましくは0.5~3重量部である。0.1重量部より少ないとナイロンとの加硫接着性が不十分であり、5重量部より多くなるとロール粘着性が悪化し、また、スコーチタイムが著しく短くなる。

【0018】

本発明で用いるメチロールメラミンの添加量は、クロロレン系ゴム100重量部に対して0.5~15重量部が好ましく、更に好ましくは1~10重量部である。メチロールメラミンの添加量が、0.5重量部より少ないとナイロンとの加硫接着性が不十分であり、15重量部より多くなるとスコーチタイムが短くなり混練加工性に問題を生じる。

【0019】

また、本発明に用いるナイロンは、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン4-6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12から選ばれた1種または2種以上の組み合わせからなり、クロロレン系ゴム組成物との接着を考慮すると特にナイロン6が好ましい。

【0020】

本発明のクロロレン系ゴム組成物は、従来よりクロロレン系ゴムに使用されている各種の添加剤を目標物性に到達するように配合することができる。添加剤としては、補強剤、可塑剤、加工助剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤等が挙げられる。

【0021】

補強剤としては、カーボンブラック、シリカ、アセチレンブラック等が挙げられ、ゴムの機械的強度を増大させるために用いられる。

10

20

30

40

50

カーボンブラックはクロロプレン系ゴムの機械的強度を最も増大させる効果を有するが、ゴム物性とナイロンとの接着性を考慮するとカーボンブラックあるいはアセチレンブラックとシリカを組み合わせる使用することが好ましい。

シリカの添加量は、要求される加硫ゴムの硬度に対応してクロロプレン系ゴム100重量部に対して5～40重量部が適切である。

また炭酸カルシウム、クレー、タルク等の充填材も必要に応じて添加することができる。

【0022】

可塑剤としては、クロロプレン系ゴムと相溶性のある可塑剤であれば特に制限はないが、例えば、菜種油等の植物油、フタレート系可塑剤、DOS、DOA、エステル系可塑剤、エーテル・エステル系可塑剤、チオエーテル系可塑剤、アロマ系オイル、ナフテン系オイル等が挙げられ、要求される特性から一種類もしくは複数を併用して使用することができる。可塑剤の添加量は、クロロプレン系ゴム100重量部に対して、5重量部～50重量部である。

10

【0023】

加工助剤としては、ステアリン酸等の脂肪酸あるいは脂肪酸アミド等が挙げられ、クロロプレン系ゴム100重量部に対して0.5～5重量部まで添加できる。ナイロンとの接着性を阻害しないことから、脂肪酸アミド系がより好適に使用される。

【0024】

老化防止剤としては、アミン系、イミダゾール系、カルバミン酸金属塩、フェノール系、ワックス等、一般的な老化防止剤が使用できる。耐熱性の改良効果の大きい老化防止剤種としては、アミン系の4,4'-ビス(ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン等が挙げられる。特に、4,4'-ビス(ジメチルベンジル)ジフェニルアミンが耐熱性の改善効果が大きい。これらの老化防止剤は、一種類もしくは併用して使用することができる。

20

【0025】

本発明に用いられる加硫剤には特に制限はないが、金属酸化物が好ましく、具体的には酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、四酸化三鉛、三酸化鉄、二酸化チタン、酸化カルシウム、ヒドロタルサイト等が挙げられる。これらは2種以上を併用して用いることもできる。これらの加硫剤の添加量はクロロプレン系ゴム100重量部に対して3～15重量部が好ましい。また、下記の加硫促進剤と併用することにより更に効果的に加硫を行うこともできる。

30

【0026】

加硫促進剤としては、クロロプレン系ゴムの加硫に一般に用いられるチオウレア系、グアニジン系、チウラム系、チアゾール系の加硫促進剤が使用できるが、チオウレア系のものが好ましい。チオウレア系の加硫促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア、トリメチルチオウレア、トリエチルチオウレア、N,N'-ジフェニルチオウレアなどが挙げられ、特にトリメチルチオウレア、エチレンチオウレアが好ましい。また、3-メチルチアゾリジンチオン-2、チアジアゾールとフェニレンジマレイミドとの混合物、ジメチルアンモニウムヒドロジェンイソフタレートあるいは1,2-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール誘導体等の加硫促進剤も使用することができる。これらの加硫促進剤は上記に挙げたものを2種以上併用して用いてもよい。これらの加硫促進剤の添加量はクロロプレン系ゴム100重量部に対して0.5～5重量部が好ましい。

40

【0027】

本発明のクロロプレン系ゴム組成物は、良好な加工性を有するため、通常のクロロプレン系ゴムと同様の方法で使用することができる。一般的には、ニーダー、バンバリーまたはロール等の混練り機によって混合し、目的に応じた形状に成形加工し成形加硫物を得ることができる。具体的には各成分を加硫温度以下の温度で混練した後、その混練物を各種形状に成形し加硫する。加硫時の温度や加硫時間は適宜設定することができる。加硫温度は、140～190が好ましく、150～180が更に好ましい。

50

【 0 0 2 8 】

本発明のクロロプレン系ゴム組成物とナイロンとの加硫接着体は、ナイロンが優れたガスバリア性を有することを利用した用途全般に使用することができる。例えば、エアコンあるいは自動車用のクーラーの冷媒（フロン）輸送用のホース、自動車等の燃料油輸送用ホース等は、環境規制の観点から優れたガスバリア性が要求される。本発明のクロロプレン系ゴム組成物とナイロンとの積層体は成形方法には特に制限されないが、これらのホースは一般に押出し成形されることが多い。また、本発明のクロロプレン系ゴム組成物とナイロンとの積層体は、ホース最内層にクロロプレン系ゴム組成物を適用し、また最外層にナイロンを適用することもでき、その逆の構成ホースでも使用することができる。他に、ホースの素材構成は種々考案されるが、本発明のクロロプレン系ゴム組成物とナイロンとが積層された構成が適用されているならば、その他のゴム素材を一種あるいは複数組み合わせた複合ホースにも適用することができる。その他のゴム素材としては、特に限定されないが、例えば IIR、FKM、CO、ECO、CSM、EPDM、EPM、ACM、NBR、H-NBR、Q等が挙げられる。また、ホースの要求性能に応じてポリエステル繊維あるいはナイロン繊維等の補強糸、あるいはスチール、真鍮ワイヤー等もホースの中間、あるいは最外層等に適用することも可能である。

10

【 実施例 】

【 0 0 2 9 】

以下に実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明は下記の実施例により限定されるものではない。

20

[実施例 1、比較例 1～3]

表 1 に示す配合処方により、8 インチロールを用いて混練を行い、厚さ 2 . 3 mm のシートを作製した。

ロール粘着性の評価は、全配合剤添加後の粘着性を示し、ロールからゴム配合物の剥ぎ取りが容易な場合を、配合物がロールに付着し剥ぎ取りが困難な場合を x と判定した。このシートについてプレス加硫を 1 6 0 × 6 0 分の条件で行って厚さ 2 mm の加硫シートを作製した。この加硫シートの引張り試験は J I S K 6 2 5 1 に従い 3 号ダンベルを使用して行った。またゴムの硬さ測定は J I S K 6 2 5 3 に準拠した。

クロロプレン系ゴムとナイロン 6 との積層体の作製は、厚さ 4 mm の金型を使用し、ナイロン 6 (厚さ 2 mm シート) と未加硫のクロロプレン系ゴム配合物 (厚さ 2 . 3 mm シート) を張り合わせ 1 6 0 × 6 0 分の加硫を実施し試験に供した。この接着試験片の剥離試験は J I S K 6 2 5 6 に準拠し、9 0 度剥離試験方法を採用し行った。

30

【 0 0 3 0 】

【表 1】

	実施例-1	比較例-1	比較例-2	比較例-3
電気化学工業(株)製DCR-35	100	100	100	100
ポリブタジエンゴム	3	3	3	—
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤(4,4'-(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン)	1	1	1	1
老化防止剤(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)	1	1	1	1
MgO	4	4	4	4
シリカ	20	20	20	20
炭酸カルシウム	20	20	20	20
カーボンブラック(FEF)	40	40	40	40
菜種油	15	15	15	15
メチロールメラミン	5	—	5	7
レゾルシン	2	—	—	2
エポキシ樹脂	4	—	4	4
ZnO	5	5	5	5
トリメチルチオウレア	1.5	1.5	1.5	1.5
エチレンチオウレア	0.5	0.5	0.5	0.5
ロール粘着性	○	○	○	×
スコーチタイム ML t5 (125°C) (分)	11.1	14.2	15.7	10.4
CRとナイロン6との接着性 (Kg/インチ)	ゴム破壊100%	界面剥離	界面剥離	ゴム破壊100%
常態物性				
引張り強さ (MPa)	14.7	15.9	15.1	14.4
伸び (%)	280	310	290	290
硬さ (Duro-A)	76	75	76	76

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 9:00	C 0 8 L 9:00	
C 0 8 L 63:00)	C 0 8 L 63:00	A

Fターム(参考) 4J002 AC032 AC091 CD003 CD053 EJ016 EU187 FD01 FD02 FD07 FD14
FD15 GC00 GF00