

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6182963号
(P6182963)

(45) 発行日 平成29年8月23日(2017.8.23)

(24) 登録日 平成29年8月4日(2017.8.4)

(51) Int. Cl. F I
B 3 2 B 25/14 (2006.01) B 3 2 B 25/14
B 6 5 G 15/32 (2006.01) B 6 5 G 15/32

請求項の数 5 (全 15 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2013-95891 (P2013-95891) | (73) 特許権者 | 000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号 |
| (22) 出願日 | 平成25年4月30日(2013.4.30) | (74) 代理人 | 100089118 弁理士 酒井 宏明 |
| (65) 公開番号 | 特開2014-213604 (P2014-213604A) | (74) 代理人 | 100118762 弁理士 高村 順 |
| (43) 公開日 | 平成26年11月17日(2014.11.17) | (72) 発明者 | 鄒 徳慶 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 |
| 審査請求日 | 平成28年4月12日(2016.4.12) | 審査官 | 阿川 寛樹 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体、加硫ゴム製品、コンベヤベルト、及び加硫ゴム製品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

E P D M ゴム 1 0 0 質量部に対し、
 3 質量部以上 6 質量部以下のレゾルシノールと、
 2 質量部以上 4 . 5 質量部以下のヘキサメチレンテトラミンと、を含有する E P D M ゴム組成物層と、

ジエン系ゴム 1 0 0 質量部に対し、
 3 質量部以上 6 質量部以下のレゾルシノールと、
 2 質量部以上 4 . 5 質量部以下のヘキサメチレンテトラミンと、
 1 質量部以上 2 0 質量部以下のシリカと、を含有するジエン系ゴム組成物層と、の二つ
の層を積層してなる積層体。

10

【請求項2】

前記ジエン系ゴムが、
 4 0 質量部以上 6 0 質量部以下の天然ゴムと、
 6 0 質量部以下 4 0 質量部以上の S B R (スチレン-ブタジエンゴム) と、
 で形成される請求項 1 に記載の積層体。

【請求項3】

請求項 1 又は 2 に記載の積層体を加硫させて得た加硫ゴム製品。

【請求項4】

請求項 3 に記載の加硫ゴム製品を具備するコンベヤベルト。

20

【請求項 5】

E P D Mゴム 1 0 0 質量部に対し、3 質量部以上 6 質量部以下のレゾルシノールと、2 質量部以上 4 . 5 質量部以下のヘキサメチレンテトラミンとを含有する E P D Mゴム組成物層と、ジエン系ゴム 1 0 0 質量部に対し、3 質量部以上 6 質量部以下のレゾルシノールと、2 質量部以上 4 . 5 質量部以下のヘキサメチレンテトラミンと、1 質量部以上 2 0 質量部以下のシリカとを含有するジエン系ゴム組成物層と、の二つの層を積層して積層体を得る積層工程と、

前記積層体を加硫させる加硫工程と、
を有する加硫ゴム製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明は、積層体、加硫ゴム製品、コンベヤベルト、及び加硫ゴム製品の製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

耐熱特性を有する耐熱性コンベヤベルトは、例えば焼結工場、コークス工場、セメント工場、化学工場での焼結成品の輸送や、返鉞、コークス、セメントクリンカー、生石灰、特殊薬品、高温各種粉状物質の輸送など、幅広い用途を有している。

【0003】

20

このような耐熱性コンベヤベルトのカバーゴムとしては耐熱性の他、耐候性、耐オゾン性、耐化学薬品性に優れた E P D M (エチレン - プロピレン - ジエンモノマー三元共重合体) を使用することが知られているが、E P D M はジエン系ゴムと比較して高価であるため、安価なジエン系ゴムと併用して積層体構造とすることによりコスト低下が図られる。

【0004】

E P D M は非ジエン系非極性ゴムであり、極性を有するジエン系ゴムとは相溶性が悪く、直接接着により使用することは困難であった。特許文献 1 には、特定の官能基をポリマー鎖中に有する N B R 変性物と E P D M、及び、水添された共役ジエン系共重合体を特定の範囲でブレンドさせて、E P D M との加硫接着性を高める技術が記載されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】**【0005】**

【特許文献 1】 特開平 8 - 1 2 7 6 8 2 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、特許文献 1 の方法では、E P D M との加硫接着性を高めるために、ジエン系ゴム層にも E P D M を含有させることが必要であり、上記コスト低下の要請を十分に満足するものではない。

【0007】

40

したがって、上記コスト低下の要請を満足しながら、E P D M とジエン系ゴムとの接着性を向上させた積層材料の出現が切望されている。

【0008】

本発明は、前記問題に鑑み、E P D M とジエン系ゴムとの接着性を向上させ、且つ、コスト低下の要請にも対応できる、E P D M とジエン系ゴムとの積層体を提供することを目的とする。

【0009】

また本発明は、このような E P D M とジエン系ゴムとの積層体を使用した耐熱性ベルト、とりわけコンベヤベルトを提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0010】

本発明は、次に示す(1)~(5)である。

- (1) EPDMゴム100質量部に対し、
 3質量部以上6質量部以下のレゾルシノールと、
 2質量部以上4.5質量部以下のヘキサメチレンテトラミンと、を含有するEPDMゴム組成物層と、
 ジエン系ゴム100質量部に対し、
 3質量部以上6質量部以下のレゾルシノールと、
 2質量部以上4.5質量部以下のヘキサメチレンテトラミンと、
 1質量部以上20質量部以下のシリカと、を含有するジエン系ゴム組成物層と、の二つの層を積層してなる積層体。 10

【0011】

- (2) 前記ジエン系ゴムが、
 40質量部以上60質量部以下の天然ゴムと、
 60質量部以下40質量部以上のSBR(スチレン-ブタジエンゴム)と、
 で形成される上記(1)に記載の積層体。

【0012】

- (3) 上記(1)又は上記(2)に記載の積層体を加硫させて得た加硫ゴム製品。

【0013】

- (4) 上記(3)に記載の加硫ゴム製品を具備するコンベヤベルト。 20

【0014】

- (5) EPDMゴム100質量部に対し、3質量部以上6質量部以下のレゾルシノールと、2質量部以上4.5質量部以下のヘキサメチレンテトラミンとを含有するEPDMゴム組成物層と、ジエン系ゴム100質量部に対し、3質量部以上6質量部以下のレゾルシノールと、2質量部以上4.5質量部以下のヘキサメチレンテトラミンと、1質量部以上20質量部以下のシリカとを含有するジエン系ゴム組成物層と、の二つの層を積層して積層体を得る積層工程と、
 前記積層体を加硫させる加硫工程と、を有する加硫ゴム製品の製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、耐熱性、耐候性、耐オゾン性、耐化学薬品性等のEPDMゴムの特性を発揮させることができ、且つ、コスト低下の要請にも対応できる、EPDMゴムとジエン系ゴムとの積層体を提供することができる。 30

【0016】

また本発明は、このようなEPDMゴムとジエン系ゴムとの積層体を使用した耐熱性ベルト、とりわけコンベヤベルトを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本実施形態に係る積層体の層構造の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、この発明について詳細に説明する。なお、下記の発明を実施するための形態(以下、実施形態という)により本発明が限定されるものではない。また、下記実施形態における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。さらに、下記実施形態で開示した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。 40

【0019】

[積層体]

図1は本実施形態に係る積層体の層構造の一例を示す模式図である。図1に示すように積層体1は、EPDMゴム組成物層2と、ジエン系ゴム組成物層3とが積層された構造を 50

有している。

【0020】

[EPDMゴム組成物層]

EPDMゴム組成物層2は、EPDMゴムと、レゾルシノールと、ヘキサメチレンテトラミンとを少なくとも含んでいる。組成物における各成分の配合率はEPDMゴム100質量部に対して、レゾルシノールを3質量部以上6質量部以下、ヘキサメチレンテトラミンを2質量部以上4.5質量部以下とすることが好ましい。この範囲の配合率において加硫後のEPDMゴム層とジエン系ゴム層との接着性が向上することが本発明者らにより確認された。以下、組成物を構成する各成分について説明する。

【0021】

<EPDMゴム>

EPDMゴムとしては、特に限定されないが、エチレン含量が40質量%以上60質量%以下であることが好ましい。また、100試料で測定したムーニー粘度が30以上70以下であることが好ましい。EPDMゴムを構成するジエン成分としてはDCPD(ジシクロペンタジエン)、ENB(5-エチリデン-2-ノルボルネン)、VNB(ビニリデンノルボルネン)等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、ジエン成分の含量が好ましくは1質量%以上8質量%以下であるとよい。

【0022】

<レゾルシノール>

レゾルシノールは、ゴム組成物中でメチレン受容体として機能することによりゴム組成物の硬化反応を促進させる機能を有する。レゾルシノールの添加量はEPDMゴム100質量部に対し、3質量部以上6質量部以下であることが好ましい。

【0023】

<ヘキサメチレンテトラミン>

ヘキサメチレンテトラミンは、ゴム組成物中でメチレン供与体として機能することによりゴム組成物の硬化反応を促進させる機能を有する。ヘキサメチレンテトラミンの添加量はEPDMゴム100質量部に対し、2質量部以上4.5質量部以下であることが好ましい。

【0024】

レゾルシノールとヘキサメチレンテトラミンは上記範囲の組み合わせにおいて配合されることによって、加硫後のジエン系ゴム層とEPDMゴム層との接着性を向上させる。

【0025】

<その他添加剤>

EPDMゴム組成物層2には、積層体1の用途に応じて他の添加剤を配合してもよい。他の添加剤としては、例えば、充填材、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、有機系活性剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫遅延剤、接着助剤を挙げることができる。

【0026】

充填材としては、例えば、カーボンブラック、シリカ(ホワイトカーボン)、クレー、タルク、酸化鉄、酸化亜鉛(ZnO)、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、硫酸バリウム、マイカ(雲母)、ケイソウ土などを挙げることができる。

【0027】

カーボンブラックとしては、得られる本発明のゴム組成物を加硫して得られるゴム製品の耐摩耗性が良好であることより、HAF級、ISAF級、SAF級等の粒径が小さいカーボンが好ましい。

【0028】

シリカは、特に限定されないが、例えば、結晶性シリカ、沈殿シリカ、非晶質シリカ(例えば、高温処理シリカ)、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカを挙げることができる。特に、シリカは、カーボンブラックと同様に、カーボ

10

20

30

40

50

ンゲル（バウンドラバー）を生成することが知られており、必要に応じて好適に用いることができる。

【0029】

クレーは、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー等を挙げることができる。これらを一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0030】

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、アジピン酸ジオクチル（DOA）、コハク酸イソデシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、トリメリット酸エステル、アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル、ナフテンオイルなどを挙げることができる。

10

【0031】

軟化剤としては、具体的には、例えば、アロマ系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、石油樹脂、植物油、液状ゴム等を挙げることができ、これらを一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0032】

老化防止剤としては、例えば、N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N - フェニル - p - フェニレンジアミン（6PPD）、N, N - ジナフチル - p - フェニレンジアミン（DNPD）、N - イソプロピル - N - フェニル - p - フェニレンジアミン（IPPD）、スチレン化フェノール（SP）、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン重合体（RD）等を挙げることができる。

20

【0033】

有機系活性剤としては、具体的には、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸亜鉛等を挙げることができる。

【0034】

酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）を挙げることができる。

【0035】

帯電防止剤としては、例えば、第四級アンモニウム塩；ポリグリコール、エチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物を挙げることができる。

30

【0036】

難燃剤としては、例えば、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネオペンチルプロマイド - ポリエーテル、臭素化ポリエーテルを挙げることができる。また、非ハロゲン系難燃剤として、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、トリクレジル・ホスフェート、ジフェニルクレジル・ホスフェートを挙げることができる。

【0037】

加硫剤としては、例えば、硫黄系、有機過氧化物系、金属酸化物系、フェノール樹脂、キノンジオキシム等の加硫剤を挙げることができる。

40

【0038】

硫黄系の加硫剤としては、例えば、硫黄、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラエチルチウラムジスルフィド（TETD）、ジペンタメチレンチウラムジスルフィド（DPTT）、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイドなどの有機含硫黄化合物を挙げることができる。

【0039】

硫黄としては、粉末硫黄、沈降性硫黄、高分散性硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄を挙げることができる。

【0040】

有機過氧化物系の加硫剤としては、例えば、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルパーオ

50

キサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ(パーオキシルベンゾエート)を挙げることができる。

【0041】

その他の加硫剤としては、例えば、亜鉛華、酸化マグネシウム、リサーチ、フェノール樹脂などの樹脂、*p*-キノンジオキシム、*p*-ジベンゾイルキノンジオキシム、ポリ-*p*-ジニトロソベンゼン、メチレンジアニリンを挙げることができる。

【0042】

加硫促進剤としては、チアゾール系、チラウム系、ジチオカルバメート系の加硫促進剤等を挙げることができる。

10

【0043】

チアゾール系加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、ジベンゾチアジルスルフィド(MBTS)、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩(ZnMBT)、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩(CMBT)等を挙げることができる。

【0044】

チラウム系加硫促進剤としては、例えば、テトラメチルチウラムモノスルフィド(TMTM)、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TETD)、テトラブチルチウラムジスルフィド(TBTD)、ジペンタメチレンチウラムテTRASルフィド(DPTT)、テトラベンジルチウラムジスルフィド等を挙げることができる。

20

【0045】

ジチオカルバメート系加硫促進剤としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛(ZnMDC)、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛(ZnEDC)、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛(ZnBDC)、*N*-エチル-*N*-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛(ZnEPDC)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸テルル(TEEDC)、ジメチルジチオカルバミン酸銅(CuMDC)、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄(FeMDC)、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(NaEDC)等を挙げることができる。

【0046】

加硫遅延剤としては、例えば、無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、アセチルサリチル酸などの有機酸；*N*-ニトロソ-ジフェニルアミン、*N*-ニトロソ-フェニル-*n*-ナフチルアミン、*N*-ニトロソ-トリメチル-ジヒドロキノリンの重合体などのニトロソ化合物；トリクロルメラニンなどのハロゲン化物；2-メルカプトベンツイミダゾール、*N*-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド(PVI)等を挙げることができる。

30

【0047】

接着助剤としては、トリアジンチオール系化合物(例えば、2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン、6-ブチルアミノ-2,4-ジメルカプト-1,3,5-トリアジン)、レゾルシン、クレゾール、レゾルシン-ホルマリンラテックス、モノメチロールメラミン、モノメチロール尿素、エチレンマレイミドを挙げることができる。

40

【0048】

上述した各種添加剤は、それぞれ、一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。また用途に応じて各種添加剤をそれぞれ組み合わせて使用することができる。

【0049】

[ジエン系ゴム組成物層]

ジエン系ゴム組成物層3は、ジエン系ゴムと、レゾルシノールと、ヘキサメチレンテトラミンと、シリカとを少なくとも含んでいる。組成物における各成分の配合率は、ジエン系ゴム100質量部に対し、レゾルシノールを3質量部以上6質量部以下、ヘキサメチレンテトラミンを2質量部以上4.5質量部以下、シリカを1質量部以上20質量部以下とすることが好ましい。この範囲の配合率において加硫後のジエン系ゴム層とEPDMゴム

50

層との接着性が向上することが本発明者らにより確認された。以下、組成物を構成する各成分について説明する。

【0050】

<ジエン系ゴム>

ジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)等を挙げるができる。これらのゴム成分は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0051】

これらのゴムのなかでも、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムが特に好ましく、ジエン系ゴムは、40質量部以上60質量部以下の天然ゴムと、60質量部以下40質量部以上のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムとで形成されることが好ましい。この範囲の組み合わせにおいて、EPDMゴム組成物層2との接着性が特に向上する。

【0052】

(天然ゴム)

天然ゴムとしては、シス-1,4-ポリイソプレンが頭尾結合する構造を有するポリマーであり、一般に用いられる天然ゴムを使用することができる。

【0053】

(スチレン-ブタジエン共重合体ゴム)

スチレン-ブタジエン共重合体ゴムとしては、乳化重合によるものでも溶液重合によるものでもよい。スチレン-ブタジエン共重合体ゴムとしては、特に限定されないが、スチレン含量が20質量%以上35質量%以下であることが好ましい。また、100試料で測定したムーニー粘度が30以上60以下であることが好ましい。

【0054】

<レゾルシノール>

レゾルシノールは、ゴム組成物中でメチレン受容体として機能することによりゴム組成物の硬化反応を促進させる機能を有する。レゾルシノールの添加量はジエン系ゴム100質量部に対し、3質量部以上6質量部以下であることが好ましい。

【0055】

<ヘキサメチレンテトラミン>

ヘキサメチレンテトラミンは、ゴム組成物中でメチレン供与体として機能することによりゴム組成物の硬化反応を促進させる機能を有する。ヘキサメチレンテトラミンの添加量はジエン系ゴム100質量部に対し、2質量部以上4.5質量部以下であることが好ましい。

【0056】

レゾルシノールとヘキサメチレンテトラミンは上記範囲の組み合わせにおいて配合されることによって、加硫後のジエン系ゴム層とEPDMゴム層との接着性を向上させる。

【0057】

<シリカ>

シリカはゴム組成物に添加される無機充填材の一種である。シリカとしては、特に限定されないが、例えば、結晶性シリカ、沈殿シリカ、非晶質シリカ(例えば、高温処理シリカ)、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ等を挙げるすることができる。

【0058】

シリカの添加量は、ジエン系ゴム100質量部に対し、1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。この範囲内の添加量において、レゾルシノール及びヘキサメチレンテトラミンとともにジエン系ゴム組成物層に配合することによって、加硫した後のEPDMゴム層とジエン系ゴム層3との接着性が向上する。

【0059】

10

20

30

40

50

<その他添加剤>

ジエン系ゴム組成物には、積層体1の用途に応じて他の添加剤を配合してもよい。他の添加剤としては、例えば、充填材、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、有機系活性剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫遅延剤、接着助剤を挙げることができる。

【0060】

上記各種添加剤はEPDMゴム組成物と同様のものを使用することができるが、加硫促進剤については、EPDMゴム組成物で挙げたものの他に、スルフェンアミド系、チオウレア系の加硫促進剤を使用することができる。

【0061】

スルフェンアミド系加硫促進剤としては、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-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(BBS)、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等を挙げることができる。

【0062】

チオウレア系加硫促進剤としては、2-イミダゾリン-2-チオール(EU)、N,N'-ジエチルチオ尿素(DEU)、N,N'-ジブチルチオ尿素(DBTU)、トリメチルチオ尿素(TMU)等を挙げることができる。

【0063】

[加硫ゴム製品]

図1に例示する積層体1を加硫することによってEPDMゴム組成物層2がEPDMゴム層となり、ジエン系ゴム組成物層3がジエン系ゴム層となつて、両ゴム層が架橋接着されたゴム積層体、すなわち加硫ゴム製品が得られる。加硫方法については後述する。

【0064】

[コンベヤベルト]

コンベヤベルトは積層体1の加硫によって得られたゴム積層体、すなわち加硫ゴム製品を少なくとも一部に具備している。

【0065】

[加硫ゴム製品の製造方法]

<積層工程>

加硫ゴム製品は、例えば、上記組成を有するEPDMゴム組成物層2及びジエン系ゴム組成物層3をそれぞれ混練、押出を経て形成した後、貼り合わせる方法、あるいは一つの連続製造ラインにおいて先に形成した組成物層上にもう一方の組成物層を押出機から直接押し出す方法等によって製造することができる。

【0066】

原料の混練は、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー等を用いる通常の方法を採用することができる。混練りした原料は、ロール等を用いる通常の方法にて、例えばシート状等に形成することができる。

【0067】

<加硫工程>

上記EPDMゴム組成物層2と上記ジエン系ゴム組成物層3との積層体1は、通常に加硫方法によって加硫することによって、両層の界面が接着される。

【0068】

加硫条件としては、加硫剤の存在下で加熱することにより行うが、加硫温度は160以上175以下、加硫時間は10分以上60分以下であることが好ましい。この範囲においてEPDMゴム層とジエン系ゴム層との接着性に優れたゴム積層体を得ることができる。

【0069】

また加硫の前に電子線を照射することにより前加硫又は予備加硫を行ってもよい。

【0070】

10

20

30

40

50

所定の配合率で調整されたEPDMゴム組成物層2及びジエン系ゴム組成物層3を積層させて加硫することにより、耐熱性、耐候性、耐オゾン性、耐化学薬品性に優れたEPDMゴム層の長所を活かしつつコスト低下の要請も満たすことができるゴム積層体、すなわち加硫ゴム製品を得ることができる。

【0071】

上記の如く得られた加硫ゴム製品をコンベヤベルトの少なくとも一部に用いることにより、耐熱性の他、耐候性、耐オゾン性、耐化学薬品性にも優れた耐熱性ベルトを安価に実現することができる。

【0072】

以上の実施形態においては、積層体を加硫して得られる加硫ゴム製品がコンベヤベルトである場合を例にとり説明したが、本発明に係る積層体から得られる加硫ゴム製品は、EPDMゴムの耐熱性、耐候性、耐オゾン性、耐化学薬品性等の特性を活かしつつ安価な材料が求められる分野で幅広く利用することができる。

10

【0073】

また、本実施形態に係る積層体から得られる加硫ゴム製品は、ジエン系ゴム層を具備しているため、EPDMゴムのみでは得られない耐油性も有する。

【実施例】

【0074】

以下、本実施形態に係る組成物を実施例により具体的に説明する。ただし、本実施形態に係る組成物はこれらに限定されるものではない。

20

【0075】

[積層体の製造]

< EPDMゴム組成物の製造 >

表1に示す各成分を、同表に示す配合量(質量部)で配合し、バンバリーミキサーを用いてこれらを均一に混練してEPDMゴム組成物A1~A3を調製した。得られたEPDMゴム組成物A1~A3を押出機によりシート状に形成した試験片について、引張強さ(TB)、破断伸び(EB)、引裂強さ(TR)を測定した結果も表1に示した。

【0076】

【表1】

| (表1) | EPDMゴム組成物 | | |
|--------------|-----------|------|------|
| | A1 | A2 | A3 |
| EPDM | 100 | 100 | 100 |
| カーボンブラック | 45 | 45 | 45 |
| 亜鉛華 | 5 | 5 | 5 |
| ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 |
| シリカ | 20 | - | - |
| レゾルシノール | 6 | 6 | - |
| アロマ油 | 20 | 20 | 20 |
| ヘキサメチレンテトラミン | 4.5 | 4.5 | - |
| 加硫促進剤 | 2 | 2 | 2 |
| 硫黄 | 1 | 1 | 1 |
| 物性試験 | | | |
| 引張強さTB(MPa) | 13.2 | 12.7 | 18.7 |
| 破断伸びEB(%) | 536 | 585 | 691 |
| 引裂強さTR(N/mm) | 30 | 25 | 29 |

10

20

30

【0077】

表1に記載した各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・EPDM：EPDMゴム、商品名「EPT4045M」、三井化学株式会社製
- ・レゾルシノール：商品名「RESORCINOL」、住友化学株式会社製
- ・ヘキサメチレンテトラミン：商品名「サンセラーHT-PO」、三新化学工業株式会社製
- ・カーボンブラック：商品名「シーストN」、東海カーボン株式会社製
- ・亜鉛華：加硫促進助剤、商品名「亜鉛華3号」、正同化学工業株式会社製
- ・ステアリン酸：商品名「ステアリン酸YR」、日本油脂株式会社製
- ・シリカ：商品名「ニップシールAQ」、東ソ・シリカ株式会社製
- ・アロマ油：商品名「A-OMIX」、三共油化学工業株式会社製
- ・加硫促進剤：商品名「ノクセラーDM-PO」、大内新興化学工業株式会社製
- ・硫黄：加硫剤、油処理硫黄、細井化学工業株式会社製

40

【0078】

<ジエン系ゴム組成物の製造>

表2に示す各成分を、同表に示す配合量(質量部)で配合し、パンバリーミキサーを用いてこれらを均一に混練してジエン系ゴム組成物B1~B5を調製した。得られた各組成物B1~B5を押出機によりシート状に形成した試験片について、引張強さ(TB)、破断伸び(EB)、引裂強さ(TR)を測定した結果も表2に示した。

【0079】

50

【表 2】

| (表2) | ジエン系ゴム組成物 | | | | |
|--------------|-----------|------|------|------|------|
| | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 |
| NR | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| SBR | 48 | 48 | 48 | 48 | 48 |
| カーボンブラック | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 亜鉛華 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| シリカ | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| レゾルシノール | 6 | - | - | 6 | - |
| フェノール樹脂 | - | - | 8 | - | - |
| アロマ油 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ヘキサメチレンテトラミン | 4.5 | - | - | - | 4.5 |
| 加硫促進剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 硫黄 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 物性試験 | | | | | |
| 引張強さTB(MPa) | 15.5 | 17.7 | 16.0 | 18.2 | 15.2 |
| 破断伸びEB(%) | 243 | 469 | 581 | 604 | 233 |
| 引裂強さTR(N/mm) | 23 | 25 | 27 | 54 | 20 |

【 0 0 8 0 】

表 2 に記載した各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・NR：天然ゴム「STR-20」、TECK BEE HANG CO., LTD 製
- ・SBR：スチレン-ブタジエンゴム、商品名「NIPOL 1502」、日本ゼオン株式会社製
- ・カーボンブラック：商品名「シーストN」、東海カーボン株式会社製
- ・亜鉛華：加硫促進剤、商品名「亜鉛華3号」、正同化学工業株式会社製
- ・ステアリン酸：商品名「ステアリン酸YR」、日本油脂株式会社製
- ・シリカ：商品名「ニツプシールAQ」、東ソ・シリカ株式会社製
- ・レゾルシノール：商品名「RESORCINOL」、住友化学株式会社製
- ・フェノール樹脂：商品名「PP 5121」、群栄化学工業株式会社製
- ・アロマ油：商品名「A-OMIX」、三共油化工業株式会社製
- ・ヘキサメチレンテトラミン：商品名「サンセラ-HT-PO」、三新化学工業株式会社製
- ・加硫促進剤：商品名「ノクセラ-DM-PO」、大内新興化学工業株式会社製
- ・硫黄：加硫剤、油処理硫黄、細井化学工業株式会社製

【 0 0 8 1 】

< 加硫 >

得られたEPDMゴム組成物A1～A3及びジエン系ゴム組成物B1～B5をそれぞれ

積層し、160 の加硫装置内で45分間加硫を行った。各組成物の組み合わせを表3に示す。表3に示すように、EPDMゴム組成物A1とジエン系ゴム組成物B1との組み合わせを実施例1、EPDMゴム組成物A2とジエン系ゴム組成物B1との組み合わせを実施例2、EPDMゴム組成物A3とジエン系ゴム組成物B1との組み合わせを比較例1、EPDMゴム組成物A1とジエン系ゴム組成物B2との組み合わせを比較例2、EPDMゴム組成物A2とジエン系ゴム組成物B2との組み合わせを比較例3、EPDMゴム組成物A3とジエン系ゴム組成物B2との組み合わせを比較例4、EPDMゴム組成物A1とジエン系ゴム組成物B3との組み合わせを比較例5、EPDMゴム組成物A2とジエン系ゴム組成物B3との組み合わせを比較例6、EPDMゴム組成物A3とジエン系ゴム組成物B3との組み合わせを比較例7、EPDMゴム組成物A1とジエン系ゴム組成物B4との組み合わせを比較例8、EPDMゴム組成物A2とジエン系ゴム組成物B4との組み合わせを比較例9、EPDMゴム組成物A3とジエン系ゴム組成物B4との組み合わせを比較例10、EPDMゴム組成物A1とジエン系ゴム組成物B5との組み合わせを比較例11、EPDMゴム組成物A2とジエン系ゴム組成物B5との組み合わせを比較例12、EPDMゴム組成物A3とジエン系ゴム組成物B5との組み合わせを比較例13とした。

【0082】

【表3】

(表3)

| | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 |
|----|------|------|------|-------|-------|
| A1 | 実施例1 | 比較例2 | 比較例5 | 比較例8 | 比較例11 |
| A2 | 実施例2 | 比較例3 | 比較例6 | 比較例9 | 比較例12 |
| A3 | 比較例1 | 比較例4 | 比較例7 | 比較例10 | 比較例13 |

【0083】

[力学的評価]

上記の如く得られた積層体の接着性を以下の如く評価した。なお、接着性の指標として以下の如く「剥離力」と「ゴム破壊状態」とを用いた。

【0084】

<試験片の作製>

厚さ3mmのEPDMゴム組成物層と厚さ3mmのジエン系ゴム組成物層とを積層した積層体を長さ150mm、幅150mmの型(モールド)に入れて、160 で45分間保持して加硫を行い、加硫された積層体(以下、加硫積層体又は加硫物と称する。)を得た。加硫積層体を長さ方向に25mm幅で切り出したものを試験片(長さ150mm、幅25mm)とした。

【0085】

<剥離力>

剥離力は、JIS K6256:2006「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの接着試験方法」に準拠して測定した。測定結果を表4に示す。

【0086】

<ゴム破壊評価>

上記剥離力を測定した後、すなわち剥離試験を行った後に、ゴム切断の状態を目視により評価した。評価基準は以下のとおりである。

- ・ゴム切れ：界面での剥離が生じず、積層されたままの状態が破断した状態。
- ・材料破壊率：界面剥離が生じたサンプルのうち、一方のゴム層が他方のゴム層の表面上に残存している割合を百分率(残存率)で表したもの。

【 0 0 8 7 】

剥離力とゴム破壊の評価結果を表 4 に示した。

【 0 0 8 8 】

【表 4】

(表4)

| | 剥離力(N/mm) | ゴム破壊評価 |
|-------|-----------|--------|
| 実施例1 | 11.3 | ゴム切れ |
| 実施例2 | 10.8 | ゴム切れ |
| 比較例1 | 3.6 | 15% |
| 比較例2 | 4.5 | 0% |
| 比較例3 | 4.0 | 0% |
| 比較例4 | 1.0 | 0% |
| 比較例5 | 5.0 | 0% |
| 比較例6 | 3.9 | 0% |
| 比較例7 | 1.5 | 0% |
| 比較例8 | 1.5 | 0% |
| 比較例9 | 1.3 | 0% |
| 比較例10 | 0.5 | 0% |
| 比較例11 | 2.5 | 0% |
| 比較例12 | 2.2 | 0% |
| 比較例13 | 0.8 | 0% |

10

20

30

【 0 0 8 9 】

表 4 から明らかのように、実施例 1 および実施例 2 においては、剥離力が 11.3 N/mm、10.8 N/mm であり、剥離力の目安となる 5 N/mm を大きく上回っていた。また、実施例 1 および実施例 2 においては、界面剥離が発生せずゴム切れに至っていることから、界面の接着性が良好であることが判る。

一方、比較例 1 ~ 13 では、剥離力が、いずれも 5 N/mm 未満の値であった。比較例 1 においては、完全な界面剥離は生じなかったものの、界面における一方のゴム層の他方のゴム層表面上での残存率を示す材料破壊率が 15% であった。また、比較例 2 ~ 13 においては、完全な界面剥離が生じ、材料破壊率はいずれも 0% であった。これらの結果から比較例 1 ~ 13 に係る試験片においては界面の接着性が不十分であることが判る。

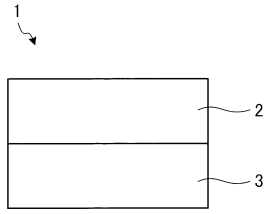
40

【符号の説明】

【 0 0 9 0 】

- 1 積層体
- 2 EPDM ゴム組成物層
- 3 ジエン系ゴム組成物層

【 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-008061(JP,A)
国際公開第2012/108196(WO,A1)
特開昭55-059950(JP,A)
特開平02-167346(JP,A)
特開2005-199488(JP,A)
特開昭54-043312(JP,A)
特開2001-335667(JP,A)
特開2011-057376(JP,A)
特開2011-236025(JP,A)
特表2004-505147(JP,A)
特開2004-250696(JP,A)
特開平05-245976(JP,A)
特開2010-125680(JP,A)
米国特許第05526848(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
B65G 15/32