

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4615180号  
(P4615180)

(45) 発行日 平成23年1月19日(2011.1.19)

(24) 登録日 平成22年10月29日(2010.10.29)

(51) Int.Cl. F I  
**C08G 77/06 (2006.01)** C O 8 G 77/06  
**C07F 7/18 (2006.01)** C O 7 F 7/18 Q  
**C08G 77/28 (2006.01)** C O 8 G 77/28

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-198805 (P2002-198805)	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成14年7月8日(2002.7.8)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公開番号	特開2003-113243 (P2003-113243A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公開日	平成15年4月18日(2003.4.18)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラーセ 1-11
審査請求日	平成17年4月15日(2005.4.15)		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(31) 優先権主張番号	10132941.5	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成13年7月6日(2001.7.6)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

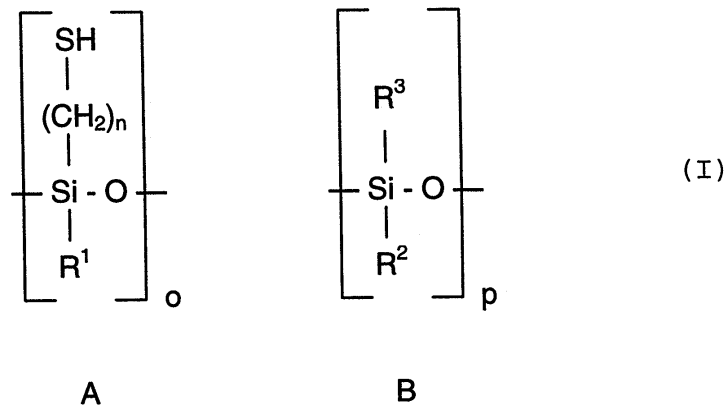
(54) 【発明の名称】 オリゴマーオルガノシラン、その製法、その使用、それを含有するゴム混合物、およびその混合物を含有する成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I による 2 種類の構造単位 A および B :

【化 1】



[ 式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルコキシ基を表し、

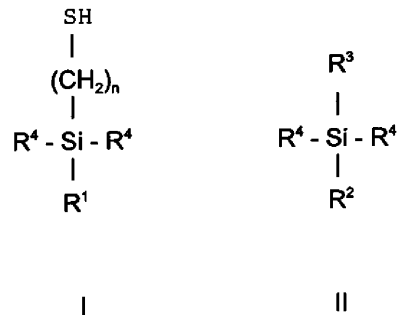
R<sup>3</sup>は、直鎖または分枝(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)アルキル基を表し、

nは、1~8に等しく、

oおよびpは、それぞれ1~40の正の整数であり、p/oが0.2/1~6/1に等し

い] から形成されるオリゴマーオルガノシランの製法において、構造タイプ I および I I

【化 2】



10

[ 式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルコキシ基を表し、

R<sup>3</sup> は、直鎖または分枝 (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキル基を表し、

n は、1 ~ 8 に等しく、

R<sup>4</sup> は、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルコキシ基であり、ここで R<sup>4</sup> は同一であっても異なってもよい] のモノマー化合物を混合し、次いでコオリゴマー化し、ここで、該コオリゴマー化の際に、水を添加し、溶剤としてエタノールを使用し、かつ該コオリゴマー化を酸性触媒を用いて触媒するためにメタノールを添加することを特徴とする方法。

20

【請求項 2】

構造タイプ I の化合物としてメルカプトプロピルトリエトキシシランを使用することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

構造タイプ I I の化合物としてプロピルトリエトキシシランを使用することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オリゴマーオルガノシラン、その製法ならびに使用に関する。

30

【0002】

硫黄含有オルガノシリコン化合物、例えば 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシランまたはビス - (3 - [トリエトキシシリル] - プロピル) テトラスルファンを、シランカップリング剤として、または特に自動車用タイヤのトレッドおよびその他の部品等の酸化物を充填したゴム混合物中の補強用添加物として使用することが知られている (DE 2 1 4 1 1 5 9、DE 2 2 1 2 2 3 9、US 3 9 7 8 1 0 3、US 4 0 4 8 2 0 6)。

【0003】

ゴム混合物は、EP 0 7 8 4 0 7 2 A 1 から公知であり、これは充填剤としてのケイ酸と、混合によって製造されるかまたはその場での反応生成物として製造される補強用添加物とを含有する少なくとも 1 種のエラストマー、および少なくとも 1 種の機能性ポリオルガノシロキサン化合物をベースとし、他の成分として機能性オルガノシランを含有する。モノマー構成単位として、特に 3 - メルカプトプロピルトリアルコキシシランまたはビス (トリアルコキシシリルプロピル) テトラスルファンを使用し、それぞれ 3 ~ 6 個のアルコキシ置換基を有する。

40

【0004】

オルガノシランと沈降ケイ酸等の充填剤とを含有するゴム混合物を製造するに際し、例えば密閉式混合機中で行う最初の混合工程で、化学反応を起こす。この化学反応にはオルガノシランと充填剤との縮合が含まれ、この際、相当量のアルコール放出が伴われる。除去されたアルコールは、ゴム混合物を更に加工する際に、例えば押出時の混合物の多孔性ま

50

たはゴムそれ自体での不所望な気泡の成形といった、ある程度の深刻な技術的問題を生じる。さらに、健康および環境の理由からも、反応時のアルコール放出の減少が望まれている。

【0005】

従来のモノマー硫黄 - 含有オルガノシリコン化合物に代えてオリゴマーオルガノシランポリスルファンを使用することにより、これらの欠点を大幅に回避できることは公知である。

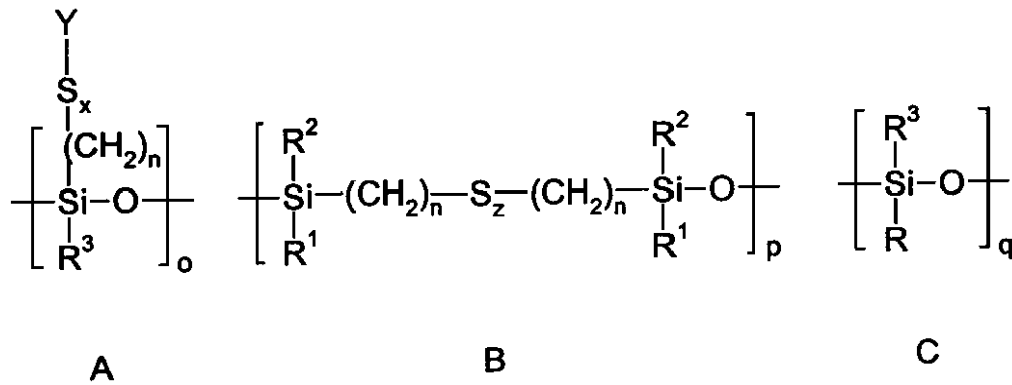
【0006】

異なる構造単位 A および / または B および / または C より形成されるオリゴマーオルガノシランは、EP0964021 から公知である：

10

【0007】

【化3】



20

【0008】

公知のオリゴマーオルガノシランの欠点は、ゴム混合物中での補強挙動が弱いことである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、ゴム混合物中で向上した補強特性を示しかつオリゴマー化によって混合過程およびその後の加工工程でのエタノールの放出を減少させるようなオリゴマーオルガノシランを製造することである。

30

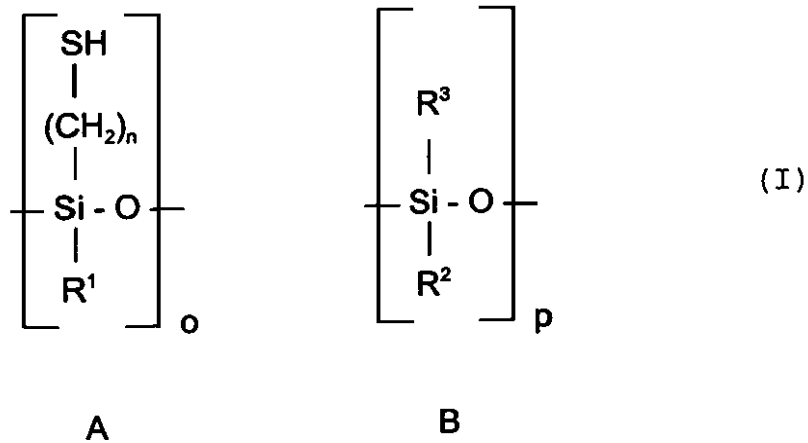
【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の式 I で示される 2 種類の構造単位 A および B から形成されることを特徴とする、オリゴマーオルガノシランを提供する：

【0011】

【化4】



10

## 【0012】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、( $C_1 \sim C_4$ )アルコキシ基、有利にはメトキシまたはエトキシ基を表し、

$R^3$ は、直鎖または分枝( $C_1 \sim C_{20}$ )アルキル基、有利にプロピル、オクチルまたはヘキサデシル基を表し、

$n$ は、1~8に等しく、有利には3であり、

$o$ および $p$ は、それぞれ1~40の正の整数を表し、

ただし $p/o$ は0.2/1~6/1に等しい。

20

## 【0013】

$R^3 = C_1 \sim C_5$ の場合、 $p/o$ は有利に2/1~5/1であってよく、

$R^3 = C_6 \sim C_8$ の場合、 $p/o$ は有利に0.5/1~3/1であってよく、

$R^3 = C_9 \sim C_{20}$ の場合、 $p/o$ は有利に0.2/1~2/1であってよい。

## 【0014】

オリゴマーオルガノシランは特定の分子量を有する単独の化合物として存在しても、分子量の分布したオリゴマー混合物として存在してもよい。

## 【0015】

オリゴマーオルガノシランは、200~16000 g/molの分子量を有してよい。本発明のオリゴマーオルガノシランは有利に400~5000 g/molの分子量を有してよい。

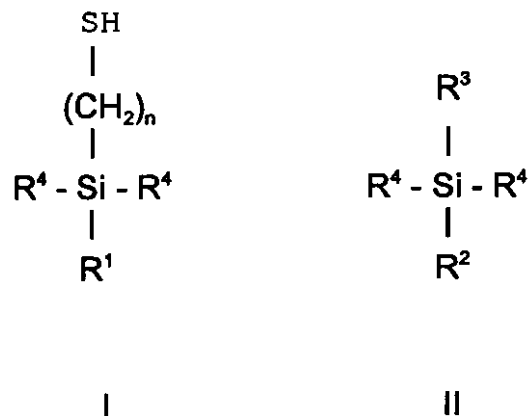
30

## 【0016】

本発明はまた、構造タイプIおよびII:

## 【0017】

## 【化5】



40

50

## 【0018】

[式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $n$  は前記の意味を有し、

$R^4$  は、( $C_1 \sim C_4$ ) アルコキシ基、有利にはメトキシまたはエトキシ基を表し、ここで  $R^4$  は同一であるかまたは異なっていてよい]のモノマー化合物を混合し、次いでコオリゴマー化することから成る、本発明のオリゴマーオルガノシランの製法を提供する。

## 【0019】

ここで、任意構造のオルガノシリコン化合物や2種類の構造単位から成る様々な長鎖の化合物も、前記構造タイプIおよびIIの範疇で形成できる。

## 【0020】

コオリゴマー化反応を、溶剤中でかつ/または場合により触媒の助成により、 $0 \sim 150$  の範囲の反応温度で実施してよい。

## 【0021】

構造単位Iのオルガノシリコン化合物として、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシランまたはメルカプトプロピルメチルジエトキシシランを使用してよい。

## 【0022】

構造単位IIのオルガノシリコン化合物として、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシランまたはヘキサデシルトリメトキシシランを使用してよい。

## 【0023】

水を添加し、本体または有機溶剤またはそれらの混合物、例えば芳香族溶剤、例えばクロロベンゼン、ハロゲン化炭化水素、例えばクロロホルム、塩化メチレン、エーテル、例えばジイソプロピルエーテル、tertブチルメチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジエチルエーテル、アセトニトリルまたはカルボン酸エステル、例えばエチルアセテート、メチルアセテートまたはイソプロピルアセテート、アルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、secブタノールまたはtertブタノール中でアルコールを放出することにより、コオリゴマー化を実施する。有利な溶剤はエタノールまたはエチルアセテートである。

## 【0024】

反応は触媒されてよい。触媒は触媒量または理論量で添加されてよい。ここで、アルコキシシランのゾルゲル化学(例えばR. Corriu, D. Leclercq, Angew. Chem. 1996, 108, 1524~1540参照)から当業者に公知の、全ての種類の酸性、塩基性または中性触媒もまた、本発明のオリゴマー化に好適である。触媒は反応溶液と同一の相に存在しても(均質触媒)、固体として存在してもよく(不均質触媒)、反応終了後に分離される。

## 【0025】

触媒作用に、酸性、塩基性または中性触媒を使用できる。

## 【0026】

塩基性の触媒作用は、例えば有機塩基、例えばトリエチルアミン、テトラメチルピペリジン、トリブチルアミンまたはピリジンで、または無機塩基、例えばNaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CaO、NaHCO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub>、またはアルコラート、例えばNaOCH<sub>3</sub>またはNaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>で実施してよい。

## 【0027】

中性の触媒作用は、酸化アルミニウムまたは好適なフッ化物、例えばフッ化アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、または任意のテトラアルキルアンモニウムフッ化物、例えばテトラブチルアンモニウムフッ化物で実施してよい。

## 【0028】

酸性の触媒作用は、希釈した水性鉱酸またはルイス酸水溶液で実施してよい。

## 【0029】

10

20

30

40

50

例えばテトラブチルオルトチタネートをルイス酸として使用してよい。

【0030】

触媒作用は有利に希釈NaOH水溶液またはフッ化アンモニウム水溶液で実施され、ここで、使用する水の量に対して1モル%の触媒を使用する。

【0031】

触媒作用の目的に合致した量のメタノールを添加する。

【0032】

反応条件、特に添加する水の量を選択し、反応生成物が重縮合して固体を形成しないようにする。

【0033】

反応終了後、容易に揮発する成分を除去し、触媒を常用の方法で不活性化するかまたは除去する。

【0034】

本発明はまた、ゴム、充填剤、例えば沈降ケイ酸、場合により別のゴム用補助物質、ならびに少なくとも1種の本発明のオリゴマーオルガノシランを含有するゴム混合物を提供する。

【0035】

本発明のオリゴマーオルガノシランを、使用するゴムの量の0.1~15質量%の量で使用してよい。

【0036】

本発明のオリゴマーオルガノシランの添加および充填剤の添加を、有利に100~200の溶融温度で実施してよい。しかし、添加を引き続き例えば別のゴム用補助物質と一緒に低温(40~100)で実施してもよい。

【0037】

オリゴマーオルガノシランを、純粋形で、または不活性有機または無機キャリアーに担持した形で、混合工程に添加してよい。有利なキャリアー材料は、ケイ酸、天然または合成シリケート、酸化アルミニウムまたはカーボンブラックである。

【0038】

充填剤として、以下の物質を本発明のゴム混合物に使用してよい：

- カーボンブラック：本願で使用するカーボンブラックは、フレイムブラック、ファーネスブラックまたはガスブラック法により製造され、20~200m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有し、例えばSAF、ISAF、HSAF、HAF、FEFまたはGPFカーボンブラックである。カーボンブラックは、任意に例えばSi等のヘテロ原子を含有してもよい。

【0039】

- 高分散ケイ酸、ケイ酸塩溶液の沈澱またはハロゲン化ケイ素の炎加水分解(flame hydrolysis)により製造され、5~1000m<sup>2</sup>/g、有利には20~400m<sup>2</sup>/gの比表面積(BET表面積)を有し、10~400nmの一次粒度を示す高分散ケイ酸。ケイ酸は場合により、他の金属酸化物、例えばAl、Mg、Ca、Ba、Znおよびチタンの酸化物との混合酸化物として存在してもよい。

【0040】

- 合成シリケート、例えばアルミニウムシリケート、アルカリ土類金属シリケート、例えばマグネシウムシリケートまたはカルシウムシリケートで、これは20m<sup>2</sup>/g~400m<sup>2</sup>/gのBET表面積および10~400nmの一次粒子直径を有する。

【0041】

- 天然シリケート、例えばカオリンおよび他の天然のケイ酸。

【0042】

- ガラス繊維およびガラス繊維製品(マット、ストランド)または巨大ガラススフィア。

【0043】

20~400m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有するカーボンブラックまたはケイ酸塩溶液の沈

10

20

30

40

50

澱により製造される高分散ケイ酸を、ゴム 100 質量部に対してそれぞれ 5 ~ 150 質量部の量で使用するのが有利である。

【0044】

前記充填剤を単独でまたは混合物として使用してよい。この方法の特に有利な形態において、混合物を製造するために、ゴム 100 質量部に対して透明充填剤 10 ~ 150 質量部を、場合によりカーボンブラック 0 ~ 100 質量部、および本発明のオリゴマーオルガノシラン化合物 0.3 ~ 10 質量部と一緒に使用するのが有利である。

【0045】

天然ゴムに加えて、合成ゴムも本発明のゴム混合物を製造するのに好適である。有利な合成ゴムは例えば W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980 に記載される。このようなゴムには、特に

- ポリブタジエン (BR)
- ポリイソプレン (IR)
- スチレン含量が 1 ~ 60 質量%、有利に 2 ~ 50 質量%である、スチレン/ブタジエンコポリマー (SBR)
- イソプレン/イソプレンコポリマー (IIR)
- アクリロニトリル含量が 5 ~ 60 質量%、有利に 10 ~ 50 質量%である、ブタジエン/アクリロニトリルコポリマー (NBR)
- 部分的に水素化されたまたは完全に水素化された NBR ゴム (HNBR)
- エチレン/プロピレン/ジエンコポリマー (EPDM)

およびこれらのゴムの混合物である。- 50 を上回るガラス転移温度を有するアニオン性重合 L-SBR ゴムおよびそのジエンゴムとの混合物が自動車タイヤの製造に特に好適である。

【0046】

本発明の加硫ゴムはさらに、ゴム産業において公知のゴム用補助物質、例えば反応促進剤、老化防止剤、熱安定剤、光安定剤、抗オゾン化物質、加工補助物質、可塑化剤、粘着剤、発泡剤、染料、顔料、ワックス、増量剤、有機酸、阻害剤、金属酸化物および活性化剤、例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を含有してよい。

【0047】

ゴム用補助物質は、特に用途によって決定される公知の量で使用される。常用量は、ゴムに対して例えば 0.1 ~ 50 質量%である。硫黄または硫黄供与物質を架橋剤として使用してよい。本発明のゴム混合物はさらに加硫促進剤を含有してよい。好適な加硫促進剤の例は、メルカプトベンゾチアゾール、スルフェンアミド、グアニジン、チウラム、ジチオカルバメート、チオウレア及びチオカルボネートである。加硫促進剤および硫黄を、ゴムに対して 0.1 ~ 10 質量%、有利に 0.1 ~ 5 質量%の量で使用する。

【0048】

本発明のゴム混合物の加硫を、任意に 10 ~ 200 bar の圧力下に 100 ~ 200、有利には 130 ~ 180 の温度で実施してよい。ゴムと充填剤、場合によりゴム用補助物質および本発明のオリゴマーシラン (I) の混合を、ローラー、密閉式混合機および混合-押出機等の公知の混合装置中で実施してよい。

【0049】

本発明のゴム混合物は、成形品の製造、例えば空気タイヤ、タイヤトレッド、ケーブル外装、ホース、駆動ベルト、コンベヤーベルト、ローラーコーティング、タイヤ、靴底、シールリングおよび防震部材の製造に好適である。

【0050】

本発明のオリゴマーオルガノシランは、低い転がり抵抗 ( $\tan \delta$  60 との相関)、改良された耐摩耗性、改良されたスコーチ挙動および高い強化係数 ( $M300/M100$ ) を示す。

【0051】

10

20

30

40

50

## 実施例

## オリゴマーオルガノシランポリスルファンの製造

## 実施例 1 :

3 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン (MPTES、Dynasylan 3201、Degussa AG) 92.0 g (0.38 mol)、プロピルトリエトキシシラン (PTES、VP Si 203、Degussa AG) 412.0 g (2 mol)、水 51.8 g、エタノール 132.0 g、メタノール 5.0 g および塩酸 (37%) 0.2 g、を 1 l の丸底フラスコ中で攪拌しながら混合する。次いでロータリー蒸発装置を用いて真空中で溶剤を除去する。容易に揮発する成分を、その後の乾燥において、真空中で除去する。3.94%の硫黄含量を有する生成物が得られる。

10

## 【0052】

EP0964021の比較例 1 :

ビス - (3 - [トリエトキシシリル] - プロピル) テトラスルファン (TESPT、Si 69、Degussa AG) 133 g (0.25 mol) およびプロピルトリエトキシシラン (PTES) 44.0 g (0.21 mol) を、テトラブチルオルトチタン 1 ml と一緒に、500 ml の丸底フラスコに 80 で攪拌しながら導入する。H<sub>2</sub>O 8.50 g (0.47 mol) をエタノール (分析純度) 10 ml 中に取り込み、攪拌しながらゆっくりと添加する。添加後に、反応混合物を 80 で 1 時間攪拌し、その後エタノールを 80 で 500 ~ 300 mbar で留去する。残留した揮発性成分を 80 / 30 mbar で除去する。Si 単位あたり 1.85 のエトキシ基を有する油状生成物 (<sup>1</sup>H - NMR により測定) および 28.8% のアニール残留物を得る。

20

## 【0053】

EP0964021による比較例 2 :

PTESの代わりに今回はジメチルジエトキシシラン (DMDES、Gelest) 31.0 g (0.21 mol) を使用して、比較例 1 と同様に製造を行う。<sup>1</sup>H - NMR 分析によれば、得られた油状生成物は Si 単位あたり 1.60 のエトキシ基を有する。アニール残留物は 30.3% である。

## 【0054】

## 実施例 2 :

3 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン (MPTES) 120.0 g (0.50 mol) およびプロピルトリエトキシシラン (PTES) 225.0 g (1.09 mol) を、攪拌装置を備えた 1 l の 4 つ首フラスコ中に導入する。水 17.2 g、メタノール 5.0 g およびエタノール 100 ml 中の濃塩酸 0.4 g を 1 時間以内に添加する。還流下に 2 時間加熱した後、溶剤と全ての揮発性成分を高真空下に 110 で除去する。粘性の液体 250.5 g を得る。

30

## 【0055】

生成物は 6.8% の硫黄含分および 36.4% のアニール残留物を有する。

## 【0056】

## 実施例 3 :

3 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン (MPTES) 120.0 g (0.50 mol) とオクチルトリエトキシシラン (OTES、VP Si 208、Degussa AG) 125.0 g (0.45 mol) とから成る混合物を、攪拌装置を備えた 1 l の 4 つ首フラスコに導入する。水 5.3 g、メタノール 5.0 g およびエタノール 60 ml 中の濃塩酸 1.5 g を 1 時間以内に滴加する。還流下に 4.5 時間加熱した後、溶剤および全ての揮発性成分を高真空下に 110 で除去する。粘性の液体 197.1 g を得る。

40

## 【0057】

生成物は、7.5% の硫黄含分および 27.1% のアニール残留物を有する。

## 【0058】

## 実施例 4 :

3 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン (MPTES) 120.0 g (0.50 mol)

50



)とヘキサデシルトリエトキシシラン(HDTE S、VP Si 216、Degussa AG) 80.0 g (0.20 mol)を、攪拌装置を備えた1 lの4つ首フラスコに導入する。水4.0 g、メタノール5.0 g、エタノール45 ml中の濃塩酸0.37 gを1時間以内で滴加する。還流下に4時間加熱した後、溶剤および全ての揮発性成分を高真空下に120 で除去する。粘性の液体156.0 gを得る。

【0059】

生成物は、8.7%の硫黄含分および22.8%のアニール残留物を有する。

【0060】

ゴム混合物および加硫化物の製造

実施例5：

実施例5では、Si 69、Si 263 / Si 203の現場混合物を含む本発明の実施例1のオリゴマーオルガノシランおよびEP 0964021の比較用シラン(比較例1および2)から、混合物を製造する。

【0061】

ゴム混合物1~5で使用した配合物を表1に示す。ここで、単位“phr”は、使用する粗ゴム100質量部に対する質量割合を示すものである。3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン(MPTES)および本発明のオリゴマーオルガノシランを使用した混合物2および5では、Si 69中に含まれる多硫化硫黄を考慮して、硫黄含分を1.5から2.2に増加させてある。ゴム混合物とその加硫化物の一般的な製法は、以下の文献に記載される：“Rubber Technology Handbook”、W. Hofmann、Hanser Verlag 1994。

【0062】

【表1】

10

20

表 1

	混合物 1	混合物 2	混合物 3	混合物 4	混合物 5
物質	量 [phr]				
第1工程					
Buna VSL 5025-1	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
Buna CB 24	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Ultrasil 7000 GR	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
ZnO	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Vulkanox 4020	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Protector G35P	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Si69	6.4	-	-	-	-
Dynasylan 3201	-	5	-	-	-
VP Si203	-	1	-	-	-
EP0964021 による比較例1	-	-	6.4	-	-
EP0964021 による比較例2	-	-	-	6.4	-
実施例1	-	-	-	-	6.4
第2工程					
バッチ工程1					
第3工程					
バッチ工程2					
Vulkacit D	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TBzTD	0.2	0.2	-	-	0.2
Vulkacit Cz	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	2.2	1.5	1.5	2.2

## 【0063】

ポリマーVSL5025-1は、Bayer AG由来の溶液中で重合させたSBRコポリマーであり、25質量%のスチレン含量および75質量%のブタジエン含量を示す。ブタジエンの73%は1,2-結合であり、10%はシス-1,4-結合であり、17%はトランス1,4-結合である。コポリマーは37.5 phrの油分を有し、約50のムーニー粘度(M L 1 + 4 / 100 )を示す。

## 【0064】

ポリマーBunaCB24は、Bayer AG製のシス-1,4-ポリブタジエンであり、シス-1,4含量は>96%であり、1,2-含量は<2%であり、ムーニー粘度は44±5である。

## 【0065】

Degussa-Huels AG製のケイ酸Ultrasil7000GRは、175 m<sup>2</sup> / gのBET表面積を有する。

## 【0066】

10

20

30

40

50

S i 6 9 は、(ビス - ( 3 - [トリエトキシシリル] - プロピル) テトラスルファン) であり、V P S i 2 0 3 はプロピルトリエトキシシランであり、D y n a s y l a n 3 2 0 1 はDefussa AG製の3 - メルカプトプロピルトリエトキシシランである。

【 0 0 6 7 】

Chemetall製のN a f t o l e n Z Dを芳香族油分として使用する；V u l k a n o x 4 0 2 0 はBayer AG製のPPDであり、P r o t e k t o r G 3 5 Pは、HB-Fuller GmbH製のオゾン劣化防止ワックスである。V u l k a c i t D ( D P G )およびV u l k c i t C Z ( C B S )は、Bayer AG製の市販品である。T B z T DはFlexis S.A.製の市販品である。

【 0 0 6 8 】

ゴム混合物を、表2の混合プロトコールに応じた密閉式混合機中で製造する。

【 0 0 6 9 】

【表2】

表 2

工程 1	
設定	
混合単位	Werner & Pfleiderer E-Type
回転スピード	70 min <sup>-1</sup>
ラム圧	5.5 bar
空き体積	1.58 L
充填度	0.56
スルーフロー温度	70°C
混合法	
0 ~ 1 分	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 ~ 3 分	1/2 ケイ酸, ZnO, ステアリン酸, Naftolen ZD, シラン
3 ~ 4 分	1/2 ケイ酸, Vulkonox 4020, Protektor G35P
4 分	クリーニング
4 ~ 5 分	混合
5 分	クリーニング
5 ~ 6 分	混合および排出
バッチ温度	145-150°C
貯蔵	室温で 2 4 時間

10

20

工程 2	
設定	
混合単位	前記工程 1 に同じ:
回転スピード	80 min <sup>-1</sup>
スルーフロー温度	80°C
充填度	0.53
混合法	
0 ~ 2 分	バッチ工程 1 の分解
2 ~ 5 分	回転スピードを維持して 150°C のバッチ温度
5 分	排出
バッチ温度	140-145°C
貯蔵	室温で 4 時間

30

40

【 0 0 7 0 】

【 表 3 】

工程3	
設定	
混合単位	前記行程1に同じ
回転スピード	40 min <sup>-1</sup>
充填度	0.51
スルーフロー温度	50°C
混合法	
0 ~ 2分 2分	<p>バッチ工程2, 促進剤, 硫黄 排出および実験室練りローラーでのシート加工 (直径 200 mm, 長さ 450 mm, スルーフロー温度 50°C)</p> <p>均質化: 3x 左手側, 3x 右手側を切除し重ねる, ならびに 8x 狭いローラーギャップ (1 mm) および 3x 広いローラーギャップ (3.5 mm) でブレイクし、シートを取り出す。</p>

10

## 【0071】

試験片の加硫時間は165 で60分である。

20

## 【0072】

ゴム技術試験は、表3に記載する試験方法で実施する。

## 【0073】

## 【表4】

表 3

物理試験	規格/条件
ML 1+4, 100°C	DIN 53523/3, ISO 667
加硫試験 , 165°C	DIN 53529/3, ISO 6502
リングの引張試験 23°C 引張強さ モジュール値 破断点伸び	DIN 53504, ISO 37
ショア-A硬度, 23°C	DIN 53 505
反撥弾性, 0° 及び 60°C	ASTM D 5308
粘弾性特性, 0° 及び 60°C E* tan δ	DIN 53 513, ISO 2856
DIN 摩耗 , 10 N フォース	DIN 53 516
分散	ISO/DIS 11345

10

20

30

【 0 0 7 4 】

ゴム混合物および加硫化物の製造  
粗混合物および加硫化物の結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 5 】

【 表 5 】

40

表 4

特徴：	単位	混合物 1	混合物 2	混合物 3	混合物 4	混合物 5
<b>粗混合物結果</b>						
ML(1+4) 100°C	[ME]	58	80	65	66	60
△-ニースコーチ 130°C, t5	[min]	26.9	2.1	-	-	27.5
Dmax-Dmin (MDR, 165°C)	[dNm]	15.7	10.8	18.9	18.2	14.5
t 10% (MDR, 165°C)	[min]	1.3	0.3	1.9	1.9	2.0
t 90% (MDR, 165°C)	[min]	7.6	4.4	24.3	25.4	4.9
<b>加硫結果</b>						
引張強さ	[MPa]	14.0	12.6	14.1	15.6	14.4
モジュール 100%	[MPa]	1.4	1.6	2.7	2.6	1.8
モジュール 300%	[MPa]	6.6	10.1	12.5	11.7	10.1
モジュール 300%/100%	[-]	4.7	6.2	4.6	4.5	5.8
破断点伸び	[%]	460	340	330	360	380
ショアーA硬度	[SH]	61	57	66	66	59
反撥弾性 (0°C)	[%]	12.5	10.0	10.1	10.5	8.7
反撥弾性 (60°C)	[%]	57.4	68.0	63.2	63.0	66.2
損失係数, tan δ (0°C)	[-]	0.468	0.435	0.496	0.500	0.507
損失係数, tan δ (60°C)	[-]	0.147	0.107	0.105	0.111	0.098

## 【 0 0 7 6 】

本発明のオリゴマーオルガノシランを含む混合物（混合物 5）は、EP0964021で製造されるオルガノシランポリスルファン（実施例 3 / 4）、および Si69 コントロール（混合物 1）と比べて、かなり高い強化係数（モジュール 300% / 100%）を有する。

## 【 0 0 7 7 】

さらに、本発明のオリゴマーオルガノシランを含む混合物（混合物 5）は、最も高い tan δ 値（改良された湿滑り抵抗）および最も低い δ 値（改良された転がり抵抗）を有する。

## 【 0 0 7 8 】

混合物 2 は、t 10% 時間が極めて短いので、加工は困難であり、従って実用には不向きである。

## 【 0 0 7 9 】

実施例 6：

実施例 6 では、本発明のオリゴマーオルガノシランを用いた実施例 2 ~ 4 と対応する Si69 の現場コントロールとを比較する。使用する配合物は表 1（混合物 3）に相当し、この際、表 5 のシランを添加する。混合物 7 ~ 9 のシリコン単位数が同一になるように、オリゴマーオルガノシランの量を選択すべきである。コントロール混合物の硫黄含量は 1.5 phr であり、オリゴマーオルガノシランを含む混合物 7 ~ 9 では 2.3 phr である。

## 【 0 0 8 0 】

ゴム混合物を、表 2 のようにして製造し、サンプルを 165 で加硫する。コントロール混合物 6 の加硫時間は 25 分であり、混合物 7 ~ 9 の加硫時間はいずれも 20 分である。

【 0 0 8 1 】

ゴム技術試験を、表 3 の試験法により実施する。

【 0 0 8 2 】

粗混合物および加硫化物の結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 6】

表 5

		混合物 6	混合物 7	混合物 8	混合物 9
Si 69	[phr]	6.4	-	-	-
実施例 2	[phr]	-	5.2	-	-
実施例 3	[phr]	-	-	4.2	-
実施例 4	[phr]	-	-	-	3.0
<b>粗混合物結果</b>		<b>混合物 6</b>	<b>混合物 7</b>	<b>混合物 8</b>	<b>混合物 9</b>
ML (1+4)	[ME]	59	60	59	57
Dmax-Dmin	[dNm]	15.3	12.4	12.1	12.6
t 10%	[min]	1.7	1.2	1.1	1.3
t 90%	[min]	11.4	7.3	12.2	18.5
<b>加硫結果</b>		<b>混合物 6</b>	<b>混合物 7</b>	<b>混合物 8</b>	<b>混合物 9</b>
引張強度	[MPa]	16.0	13.1	13.1	15.1
モジュール 100%	[MPa]	1.8	1.8	1.6	1.4
モジュール 300%	[MPa]	9.7	12.4	11.2	9.2
モジュール 300%/100%	[MPa]	5.3	6.9	7.0	6.6
破断点伸び	[%]	410	310	330	400
ショアーA硬度	[SH]	61	57	55	55
反撥弾性, 60°C	[%]	62.9	69.2	68.9	67.8
DIN 摩耗	[mm <sup>3</sup> ]	80	61	63	69
Dyn. Mod. Elast. E*, 0°C	[MPa]	12.7	11.3	10.8	11.1
Dyn. Mod. Elast. E*, 60°C	[MPa]	6.4	6.1	5.8	5.7
損失係数 tan δ, 0°C	[-]	0.452	0.44	0.446	0.445
損失係数 tan δ, 60°C	[-]	0.122	0.088	0.092	0.105
フィリップス分散	[-]	8	8	8	8

【 0 0 8 4 】

表 5 のデータから分かるように、本発明のオリゴマーオルガノシランは、増加した強化率 / モジュール値 300% / 100%、減少した DIN 摩耗、および転がり抵抗と相互関係にある低いヒステリシスロス  $\tan \delta$  を示す。



## フロントページの続き

- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 230100044  
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 ハンス - デトレフ ルーギンスラント  
ドイツ連邦共和国 ケルン ラーダーベルガー シュトラーセ 147
- (72)発明者 アンドレ ハッセ  
ドイツ連邦共和国 リニヒ デンクマールシュトラーセ 8
- (72)発明者 ミヒャエル ラーツィヴィル  
ドイツ連邦共和国 ブリュール パンタレオンシュトラーセ 1
- (72)発明者 ローラント クラフツィク  
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン バリーシュトラーセ 6

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開平03 - 269020 (JP, A)  
特開平07 - 207029 (JP, A)  
特開平09 - 110989 (JP, A)  
特開昭58 - 093727 (JP, A)  
特開昭48 - 029726 (JP, A)  
特開昭51 - 133233 (JP, A)  
特開2003 - 048985 (JP, A)  
特開2000 - 128990 (JP, A)  
特開2000 - 239388 (JP, A)  
特開昭63 - 168434 (JP, A)  
特開平09 - 194638 (JP, A)  
特開2002 - 226490 (JP, A)  
特開平08 - 134219 (JP, A)  
特開2000 - 038395 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00- 77/62  
C07F 7/00- 7/30  
C08L 1/00-101/16  
C08K 3/00- 13/08  
CA/REGISTRY(STN)  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)