

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5237568号
(P5237568)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int.Cl.	F I	
CO8L 9/06 (2006.01)	CO8L	9/06
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K	3/00
CO8K 5/548 (2006.01)	CO8K	5/548
HO1B 7/17 (2006.01)	HO1B	7/18 H
CO9K 3/10 (2006.01)	CO9K	3/10 K

請求項の数 8 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2007-45614(P2007-45614)
 (22) 出願日 平成19年2月26日(2007.2.26)
 (65) 公開番号 特開2007-231272(P2007-231272A)
 (43) 公開日 平成19年9月13日(2007.9.13)
 審査請求日 平成22年1月6日(2010.1.6)
 (31) 優先権主張番号 102006008670.8
 (32) 優先日 平成18年2月24日(2006.2.24)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 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
 Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (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

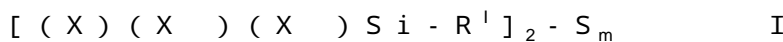
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (A) 少なくとも1種のスチレン-ブタジエン-ゴム、
- (B) 少なくとも1種の充填材および
- (C) 少なくとも1種の一般式 I



【式中、

Xは、14~29個の炭素原子を有するアルキルポリエーテル基 $O-(CR^{11})_w-O-$ 、
 Alk であり、 $t=2\sim 9$ 、 $w=2\sim 9$ であり、

R^{11} は相互に無関係にH、フェニル基またはアルキル基であり、

Alk は、分枝鎖状または非分枝鎖状の、飽和の、脂肪族、芳香族または混合された脂肪族/芳香族の一価の $C_{10}\sim C_{25}$ -炭化水素基であり、

X は、分枝鎖状または非分枝鎖状のアルコキシ基であり、

X は、分枝鎖状または非分枝鎖状のアルコキシ基であり、

R^1 は、分枝鎖状または非分枝鎖状の、飽和の、脂肪族、芳香族または混合された脂肪族/芳香族の二価の $C_1\sim C_{30}$ -炭化水素基であり、該基は置換されていてもよく、

mは、1~12である】の多硫化物系オルガノ(アルキルポリエーテルシラン)を含有する、ゴム混合物。

【請求項2】

多硫化物系オルガノ(アルキルポリエーテルシラン)が、一般式 I の多硫化物系オルガ

ノ（アルキルポリエーテルシラン）からなる混合物であることを特徴とする、請求項 1 記載のゴム混合物。

【請求項 3】

多硫化物系オルガノ（アルキルポリエーテルシラン）が、不活性の有機または無機担体上に施与されているか、あるいは有機または無機担体と前反応していることを特徴とする、請求項 1 記載のゴム混合物。

【請求項 4】

（D）チウラムスルフィド促進剤およびノまたはカルバメート促進剤およびノまたは相応する亜鉛塩、およびノまたは

（E）窒素を含有する補助活性化剤
を含有することを特徴とする、請求項 1 記載のゴム混合物。

10

【請求項 5】

さらに

（F）別のゴム助剤およびノまたは

（G）別の促進剤

を含有することを特徴とする、請求項 4 記載のゴム混合物。

【請求項 6】

少なくとも 1 種のスチレン - ブタジエン - ゴム、少なくとも 1 種の充填材および式（I）の多硫化物系オルガノ（アルキルポリエーテルシラン）を混合することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のゴム混合物の製造方法。

20

【請求項 7】

成形体を製造するための請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のゴム混合物の使用。

【請求項 8】

空気タイヤ、タイヤトレッド、ケーブル外被、ホース、駆動ベルト、コンベアベルト、ローラー被覆、タイヤ、靴底、シールリングおよび緩衝部材における、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のゴム混合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム混合物、その製造ならびにその使用に関する。

30

【背景技術】

【0002】

シランを接着促進剤として使用することは公知である。たとえばアミノアルキルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン、ポリスルファンアルキルトリアルコキシシランは、無機材料と有機ポリマーとの間での接着促進剤として、架橋剤として、および表面変性剤として使用される。

【0003】

これらの接着促進剤もしくはカップリング剤または結合剤は、充填材にもエラストマーにも結合し、ひいては充填材表面とエラストマーとの間で良好な相互作用をもたらす。

【0004】

さらに、ケイ素原子に 3 つのアルコキシ置換基を有する市販のシラン接着促進剤（DE 2 2 5 5 5 7 7）の使用は、充填材への結合の間および結合後に著量のアルコールの遊離につながる。通常はトリメトキシおよびトリエトキシ置換されたシランが使用されるので、相応するアルコールであるメタノールおよびエタノールが著量で放出される。

40

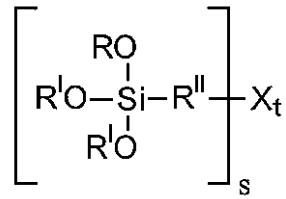
【0005】

さらにメトキシ置換およびエトキシ置換されたシランが、相応する長鎖のアルコキシ置換されたシランよりも反応性であり、従ってより迅速に充填材に結合することができるので、工業的および経済的な観点からこれまで、メトキシ置換基およびエトキシ置換基の使用を断念することはできなかつたことは公知である。

【0006】

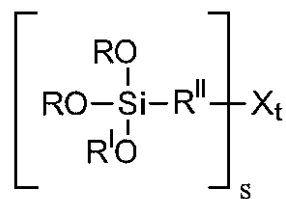
50

EP 1 2 8 5 9 2 6 から、一般式
【化 1】



10

または



20

[式中、R は、メトキシ基またはエトキシ基であり、R^I は、同じであるか、または異なっており、かつ C₉ ~ C₃₀ の分枝鎖状または非分枝鎖状の一価のアルキル基またはアルケニル基、アリール基、アラルキル基、分枝鎖状または非分枝鎖状の C₂ ~ C₃₀ - アルキルエーテル基、分枝鎖状または非分枝鎖状の C₂ ~ C₃₀ - アルキルポリエーテル基であり、X は、NH_(3-s)、O(C=O) - R^{III}、SH、S、S(C=O) - R^{III} または H である] の有機ケイ素化合物が公知である。

【0007】

さらに、JP 2 0 0 2 1 4 5 8 9 0 から、一般式 [[(R^IO -) (R² - O -)_n]_p - R³_{3-p}Si - R⁴]₂ - S_m の化合物が公知である。

30

【0008】

EP 1 6 0 9 5 1 6 から、シラン変性された充填材から物質を抽出するための方法が公知である。変性のためのシランは、式 Z - A - S_x - A - Z の化合物であってよい。

【0009】

DE 1 0 2 0 0 5 0 2 0 5 3 6 . 4 および DE 1 0 2 0 0 5 0 2 0 5 3 4 . 8 から、メルカプトオルガニル (アルコキシシラン) を製造する方法が公知である。

【0010】

オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) を含有する公知のゴム混合物の欠点は、破断点伸びが小さいことである。

【特許文献 1】DE 2 2 5 5 5 7 7

40

【特許文献 2】EP 1 2 8 5 9 2 6

【特許文献 3】JP 2 0 0 2 1 4 5 8 9 0

【特許文献 4】EP 1 6 0 9 5 1 6

【特許文献 5】DE 1 0 2 0 0 5 0 2 0 5 3 6 . 4

【特許文献 6】DE 1 0 2 0 0 5 0 2 0 5 3 4 . 8

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の課題は、混合工程においてアルコールの放出が低減されることに加えて、破断点伸びが改善されたゴム混合物を提供することである。

50

【課題を解決するための手段】

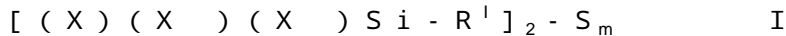
【0012】

上記課題は本発明により、

(A) 少なくとも1種のスチレン-ブタジエン-ゴム、

(B) 少なくとも1種の充填材および

(C) 少なくとも1種の一般式I



[式中、

Xは、14~29個、有利には16~27個、特に有利には18~25個、殊には19~23個の炭素原子を有するアルキルポリエーテル基 $O-(CR^{11})_w-O-$ 、 $tAlk$ 10
 k であり、有利には $O-(CH_2-CH_2-O)_tAlk$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_tAlk$ 、 $O-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_tAlk$ または $(CH_2-CH(CH_3)-CH_2-O)_tAlk$ であり、その際、 $t=2\sim 9$ 、有利には3~9、特に有利には4~9、とりわけ有利には5~9、殊に有利には5~6であり、 $w=2\sim 9$ 、有利には3~9、特に有利には4~9、殊に有利には4~8であり、

R^{11} は相互に無関係にH、フェニル基またはアルキル基であり、有利には $C_1\sim C_{11}$ -アルキル基、特に有利には CH_3 -基または CH_3-CH_2 -基であり、

Alk は、分枝鎖状または非分枝鎖状の、飽和または不飽和の、脂肪族、芳香族または混合された脂肪族/芳香族の一価の $C_{10}\sim C_{25}$ -炭化水素基であり、有利には $C_{10}\sim C_{19}$ 20
 $-$ 、特に有利には $C_{11}\sim C_{18}$ -、殊に有利には $C_{12}\sim C_{17}$ -、とりわけ有利には $C_{13}\sim C_{17}$ -炭化水素基であり、

Xは、分枝鎖状または非分枝鎖状のアルキル基、有利には $C_1\sim C_{18}$ -アルキル基、特に有利には $-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_3$ または $C_4\sim C_{15}$ -アルキルであるか、分枝鎖状または非分枝鎖状のアルコキシ基、有利には $C_1\sim C_{18}$ -アルコキシ基、特に有利には $-OCH_3$ 、 $-OCH_2-CH_3$ 、 $-OCH(CH_3)-CH_3$ 、 $-OCH_2-CH_2-CH_3$ 、 $-OC_{12}H_{25}$ 、 $-OC_{13}H_{27}$ 、 $-OC_{14}H_{29}$ または $C_{15}\sim C_{18}$ -アルコキシであるか、分枝鎖状または非分枝鎖状の $C_2\sim C_{25}$ -アルケニルオキシ基、有利には $C_4\sim C_{20}$ -アルケニルオキシ、特に有利には $C_6\sim C_{18}$ -アルケニルオキシであるか、 $C_6\sim C_{35}$ -アリールオキシ基、有利には $C_9\sim C_{30}$ -アリールオキシ、特に有利にはフェニルオキシ($-OC_6H_5$)または $C_9\sim C_{18}$ -アリールオキシ 30
 であるか、分枝鎖状または非分枝鎖状の $C_7\sim C_{35}$ -アルキルアリールオキシ基、有利には $C_9\sim C_{30}$ -アルキルアリールオキシ基、特に有利にはベンジルオキシ基、($-O-CH_2-C_6H_5$)または $-O-CH_2-CH_2-C_6H_5$ であるか、分枝鎖状または非分枝鎖状の $C_7\sim C_{35}$ -アラルキルオキシ基、有利には $C_9\sim C_{25}$ -アリールアルキルオキシ基、特に有利にはトリルオキシ($-O-C_6H_4-CH_3$)または $C_9\sim C_{18}$ -アラルキルオキシであるか、またはXであり、

Xは、分枝鎖状または非分枝鎖状のアルキル基、有利には $C_1\sim C_{18}$ -アルキル基、特に有利には CH_3 、 CH_2-CH_3 、 $CH(CH_3)-CH_3$ 、 $CH_2-CH_2-CH_3$ または $C_4\sim C_{15}$ -アルキルであるか、分枝鎖状または非分枝鎖状のアルコキシ基、有利には $C_1\sim C_{18}$ -アルコキシ基、特に有利には $-OCH_3$ 、 $-OCH_2-CH_3$ 、 $-OCH(CH_3)-CH_3$ 、 $-OCH_2-CH_2-CH_3$ または $C_4\sim C_{15}$ -アルコキシ、 $C_2\sim C_{25}$ -アルケニルオキシ基、有利には $C_4\sim C_{20}$ -アルケニルオキシ、特に有利には $C_6\sim C_{18}$ -アルケニルオキシであるか、 $C_6\sim C_{35}$ -アリールオキシ基、有利には $C_9\sim C_{30}$ -アリールオキシ、特に有利にはフェニルオキシ($-OC_6H_5$)または $C_9\sim C_{18}$ -アリールオキシであるか、分枝鎖状または非分枝鎖状の $C_7\sim C_{35}$ -アルキルアリールオキシ基、有利には $C_9\sim C_{30}$ -アルキルアリールオキシ基、特に有利にはベンジルオキシ基、($-O-CH_2-C_6H_5$)または $-O-CH_2-CH_2-C_6H_5$ であるか、分枝鎖状または非分枝鎖状の $C_7\sim C_{35}$ -アラルキルオキシ基、有利には $C_9\sim C_{25}$ -アラルキルオキシ基、特に有利にはトリルオキシ($-O-C_6H_4-CH_3$)または $C_9\sim C_{18}$ -アラルキルオキシ基であるか、またはXであり、 40
 50

R¹は、分枝鎖状または非分枝鎖状の、飽和または不飽和の、脂肪族、芳香族または混合された脂肪族/芳香族の二価のC₁~C₃₀-炭化水素基であり、該基は置換されていてもよく、

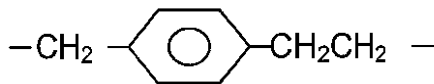
mは、1~12、有利には1.5~8、特に有利には1.8~4である]の多硫化物系オルガノ(アルキルポリエーテルシラン)

を含有するゴム混合物により解決されることが判明した。

【0013】

R¹は、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)-、-CH₂CH(CH₃)-、-CH(CH₃)CH₂-、-C(CH₃)₂-、-CH(C₂H₅)-、-CH₂CH₂CH(CH₃)-、-CH₂(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-または

【化2】



を表すことができる。

【0014】

特に有利には一般式Iの多硫化物系オルガノ(アルキルポリエーテルシラン)は、mが1.8~2.8および3.0~3.9である一般式Iの化合物からなる物質混合物であってよい。

【0015】

X およびX が、(CH₃O-)または(C₂H₅-O-)である場合、Xは有利にはt=2~9、有利には3~9、特に有利には4~9、とりわけ有利には5~9であるO-(CH₂-CH₂-O)_tAlkであるか、またはO-(CH(CH₃)-CH₂-O)_tAlkであってよい。

【0016】

X が、Xであり、かつX が、(CH₃O-)または(C₂H₅-O-)である場合、Xは、有利にはt=2~9、有利には3~9、特に有利には4~9、とりわけ有利には5~9であるO-(CH₂-CH₂-O)_tAlkまたはO-(CH(CH₃)-CH₂-O)_t-Alkであってよい。

【0017】

X およびX が、Xである場合、Xは有利にはt=2~9、有利には3~9、特に有利には4~9、とりわけ有利には5~9であるO-(CH₂-CH₂-O)_tAlkまたはO-(CH(CH₃)-CH₂-O)_t-Alkであってよい。

【0018】

X が、Xであり、X が、1~6個の炭素原子を有するアルキルである場合、t=3~9、有利には4~9、特に有利には5~9、殊に有利には6~9、極めて有利には7~9であってよい。

【0019】

X およびX が、1~6個の炭素原子を有するアルキルである場合、t=3~9、有利には4~9、特に有利には5~9、殊に有利には6~9、極めて有利には7~9であってよい。

【0020】

式I中で、Xはアルコキシル化されたひまし油(たとえばCAS 61791-12-6)であってよい。

【0021】

式I中で、Xはアルコキシル化されたオレイルアミン(たとえばCAS 26635-93-8)であってよい。

【0022】

m = 1の化合物は、一般式Iの多硫化物系オルガノ(アルキルポリエーテルシラン)の化合物混合物中で、0.01~20質量%まで、有利には0.1~15質量%、特に有利には0.1~10質量%、とりわけ有利には2~8質量%含有されていてよい。

10

【0023】

アルキルポリエーテル基O-(CR^{II}₂)_w-O-)_tAlkは、エチレンオキシド単位(CH₂-CH₂-O)、プロピレンオキシド単位、たとえば(CH(CH₃)-CH₂-O)または(CH₂-CH(CH₃)-O)またはブチレンオキシド単位、たとえば(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-)、(-CH(CH₂-CH₃)-CH₂-O)または(-CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O)を含有していてよい。

【0024】

アルキルポリエーテル基O-(CR^{II}₂-CR^{II}₂-O)_tは、有利に次のものであってよい：

O-(CH₂-CH₂-O)_a、
 O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_a、
 O-(CH₂-CH(CH₃)-O)_a、
 O-(CH₂-CH₂-O)_a(-CH(CH₃)-CH₂-O)、
 O-(CH₂-CH₂-O)(-CH(CH₃)-CH₂-O)_a、
 O-(CH₂-CH₂-O)_a(-CH₂-CH(CH₃)-O)、
 O-(CH₂-CH₂-O)(-CH₂-CH(CH₃)-O)_a、
 O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_a(-CH₂-CH(CH₃)-O)、
 O-(CH(CH₃)-CH₂-O)(-CH₂-CH(CH₃)-O)_a、
 O-(CH₂-CH₂-O)_a(-CH(CH₃)-CH₂-O)_b(-CH₂-CH(CH₃)-O)_cまたはこれらの相互の組み合わせ、その際、a + b + c = tである。

20

30

【0025】

指数a、bおよびcは、整数であり、かつ繰返単位の数を表している。

【0026】

アルキルポリエーテル基O-(CR^{II}₂-CR^{II}₂-O)_t-Alkは、
 O-(CH₂-CH₂O)₂-C₁₀H₂₁、O-(CH₂-CH₂O)₃-C₁₀H₂₁、O-(CH₂-CH₂O)₄-C₁₀H₂₁、O-(CH₂-CH₂O)₅-C₁₀H₂₁、O-(CH₂-CH₂O)₆-C₁₀H₂₁、O-(CH₂-CH₂O)₇-C₁₀H₂₁、
 O-(CH(CH₃)-CH₂O)₂-C₁₀H₂₁、O-(CH(CH₃)-CH₂O)₃-C₁₀H₂₁、O-(CH(CH₃)-CH₂O)₄-C₁₀H₂₁、O-(CH(CH₃)-CH₂O)₅-C₁₀H₂₁、O-(CH(CH₃)-CH₂O)₆-C₁₀H₂₁、
 O-(CH₂-CH₂O)₂-C₁₁H₂₃、O-(CH₂-CH₂O)₃-C₁₁H₂₃、O-(CH₂-CH₂O)₄-C₁₁H₂₃、O-(CH₂-CH₂O)₅-C₁₁H₂₃、O-(CH₂-CH₂O)₆-C₁₁H₂₃、O-(CH₂-CH₂O)₇-C₁₁H₂₃、
 O-(CH(CH₃)-CH₂O)₂-C₁₁H₂₃、O-(CH(CH₃)-CH₂O)₃-C₁₁H₂₃、O-(CH(CH₃)-CH₂O)₄-C₁₁H₂₃、O-(CH(CH₃)-CH₂O)₅-C₁₁H₂₃、O-(CH(CH₃)-CH₂O)₆-C₁₁H₂₃、
 O-(CH₂-CH₂O)₂-C₁₂H₂₅、O-(CH₂-CH₂O)₃-C₁₂H₂₅、O-(CH₂-CH₂O)₄-C₁₂H₂₅、O-(CH₂-CH₂O)₅-C₁₂H₂₅、O-(CH₂-CH₂O)₆-C₁₂H₂₅、O-(CH₂-CH₂O)₇-C₁₂H₂₅、
 O-(CH(CH₃)-CH₂O)₂-C₁₂H₂₅、O-(CH(CH₃)-CH₂O)₃-C₁₂H₂₅

40

50

H_{25} 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_4 - C_{12}H_{25}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_5 - C_{12}H_{25}$ 、
 $O - (CH_2 - CH_2O)_2 - C_{13}H_{27}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_3 - C_{13}H_{27}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_4 - C_{13}H_{27}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_5 - C_{13}H_{27}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_6 - C_{13}H_{27}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_7 - C_{13}H_{27}$ 、
 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_2 - C_{13}H_{27}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_3 - C_{13}H_{27}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_4 - C_{13}H_{27}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_5 - C_{13}H_{27}$ 、
 $O - (CH_2 - CH_2O)_2 - C_{14}H_{29}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_3 - C_{14}H_{29}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_4 - C_{14}H_{29}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_5 - C_{14}H_{29}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_6 - C_{14}H_{29}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_7 - C_{14}H_{29}$ 、
 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_2 - C_{14}H_{29}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_3 - C_{14}H_{29}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_4 - C_{14}H_{29}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_5 - C_{14}H_{29}$ 、
 $O - (CH_2 - CH_2O)_2 - C_{15}H_{31}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_3 - C_{15}H_{31}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_4 - C_{15}H_{31}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_5 - C_{15}H_{31}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_6 - C_{15}H_{31}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_7 - C_{15}H_{31}$ 、
 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_2 - C_{15}H_{31}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_3 - C_{15}H_{31}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_4 - C_{15}H_{31}$ 、
 $O - (CH_2 - CH_2O)_2 - C_{16}H_{33}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_3 - C_{16}H_{33}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_4 - C_{16}H_{33}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_5 - C_{16}H_{33}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_6 - C_{16}H_{33}$ 、
 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_2 - C_{16}H_{33}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_3 - C_{16}H_{33}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_4 - C_{16}H_{33}$ 、
 $O - (CH_2 - CH_2O)_2 - C_{17}H_{35}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_3 - C_{17}H_{35}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_4 - C_{17}H_{35}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_5 - C_{17}H_{35}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_6 - C_{17}H_{35}$ 、
 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_2 - C_{17}H_{35}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_3 - C_{17}H_{35}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_4 - C_{17}H_{35}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_2 - C_{18}H_{37}$ 、
 $O - (CH_2 - CH_2O)_3 - C_{18}H_{37}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_4 - C_{18}H_{37}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_5 - C_{18}H_{37}$ 、
 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_2 - C_{18}H_{37}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_3 - C_{18}H_{37}$ 、
 $O - (CH_2 - CH_2O)_2 - C_6H_4 - C_9H_{19}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_3 - C_6H_4 - C_9H_{19}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_4 - C_6H_4 - C_9H_{19}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_5 - C_6H_4 - C_9H_{19}$ 、
 $O - (CH_2 - CH_2O)_6 - C_6H_4 - C_9H_{19}$ 、 $O - (CH_2 - CH_2O)_7 - C_6H_4 - C_9H_{19}$ 、
 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_2 - C_6H_4 - C_9H_{19}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_3 - C_6H_4 - C_9H_{19}$ 、 $O - (CH(CH_3) - CH_2O)_4 - C_6H_4 - C_9H_{19}$

であってよい。

【0027】

アルキルポリエーテル基 $O - (CR^{II}_2 - CR^{II}_2 - O)_t - Alk$ は、 $t = 5$ 、 $R^{II} = H$ および Alk は C_{13} である場合

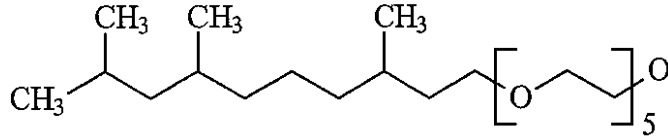
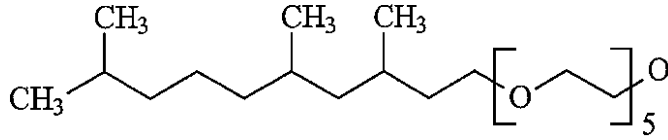
10

20

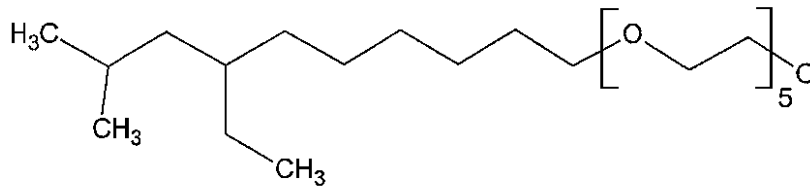
30

40

【化3】



または



であってよい。

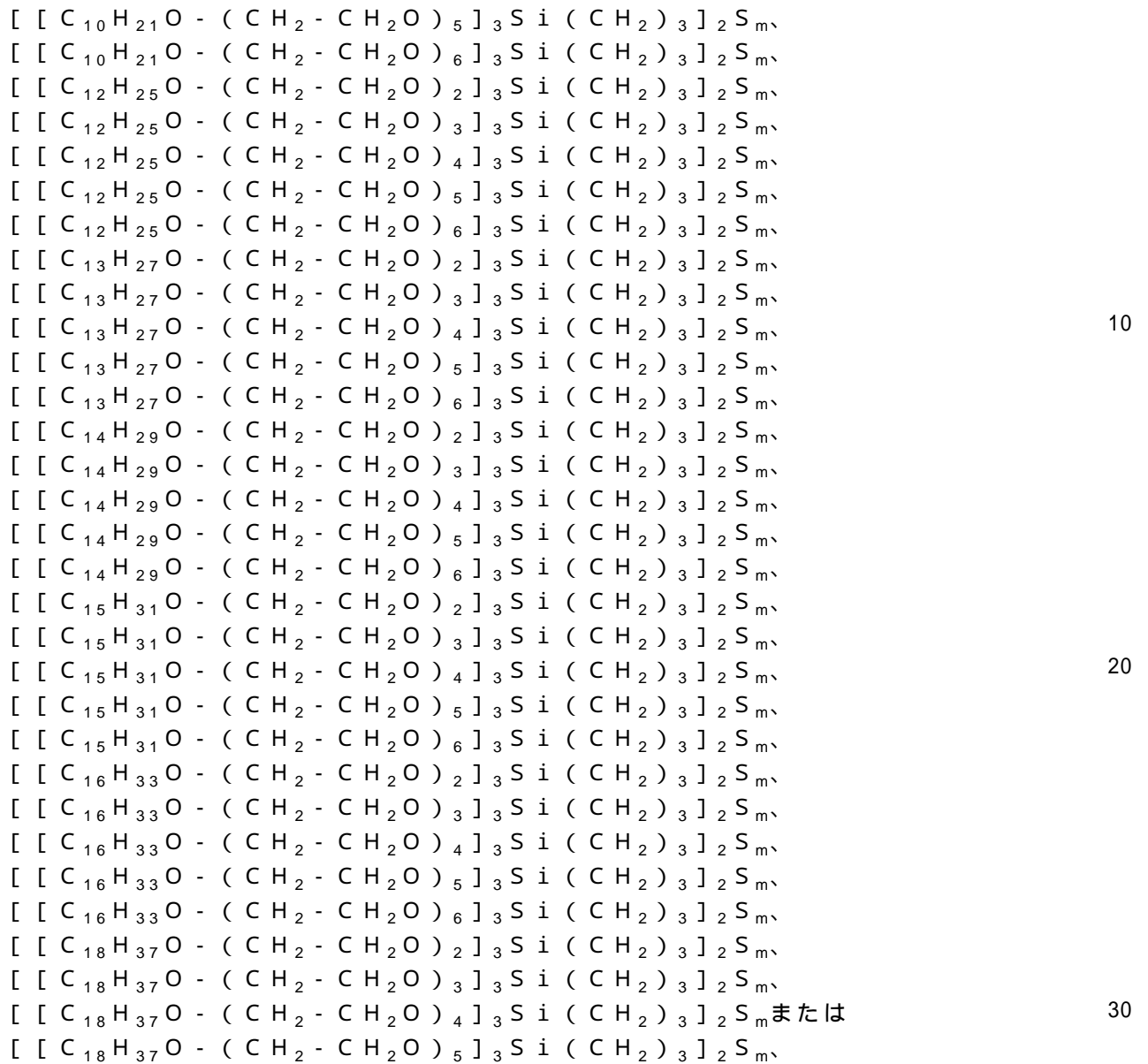
【0028】

炭化水素鎖 Alk の平均分岐数は、1 ~ 5、有利には 1 . 2 ~ 4 であってよい。この場合、平均的な分岐数は、(CH₃基の数) - 1 として定義されている。

【0029】

一般式 I の有利な化合物は次のものであってよい：

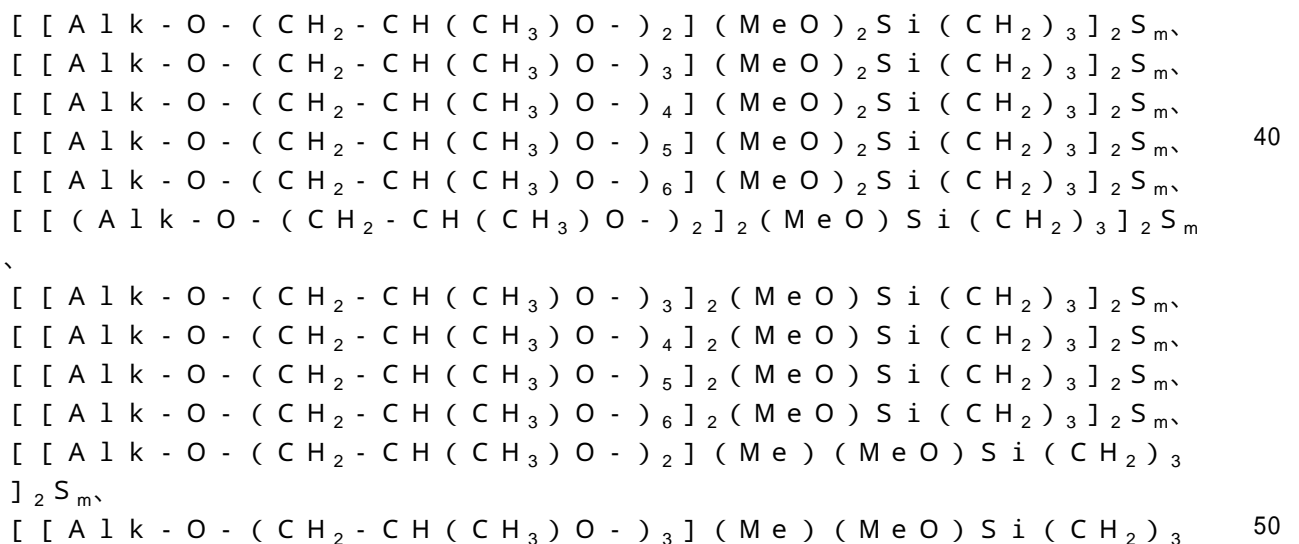
- [[C₁₀ H₂₁ O - (C H₂ - C H₂ O)₂] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₀ H₂₁ O - (C H₂ - C H₂ O)₃] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₀ H₂₁ O - (C H₂ - C H₂ O)₄] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₀ H₂₁ O - (C H₂ - C H₂ O)₅] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₀ H₂₁ O - (C H₂ - C H₂ O)₆] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₁ H₂₃ O - (C H₂ - C H₂ O)₂] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₁ H₂₃ O - (C H₂ - C H₂ O)₃] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₁ H₂₃ O - (C H₂ - C H₂ O)₄] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₁ H₂₃ O - (C H₂ - C H₂ O)₅] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₁ H₂₃ O - (C H₂ - C H₂ O)₆] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₂ H₂₅ O - (C H₂ - C H₂ O)₂] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₂ H₂₅ O - (C H₂ - C H₂ O)₃] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₂ H₂₅ O - (C H₂ - C H₂ O)₄] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₂ H₂₅ O - (C H₂ - C H₂ O)₅] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₂ H₂₅ O - (C H₂ - C H₂ O)₆] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₃ H₂₇ O - (C H₂ - C H₂ O)₂] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₃ H₂₇ O - (C H₂ - C H₂ O)₃] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₃ H₂₇ O - (C H₂ - C H₂ O)₄] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₃ H₂₇ O - (C H₂ - C H₂ O)₅] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₃ H₂₇ O - (C H₂ - C H₂ O)₆] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₄ H₂₉ O - (C H₂ - C H₂ O)₂] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₄ H₂₉ O - (C H₂ - C H₂ O)₃] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m
- [[C₁₄ H₂₉ O - (C H₂ - C H₂ O)₄] (M e) (E t O) S i (C H₂)₃]₂ S_m

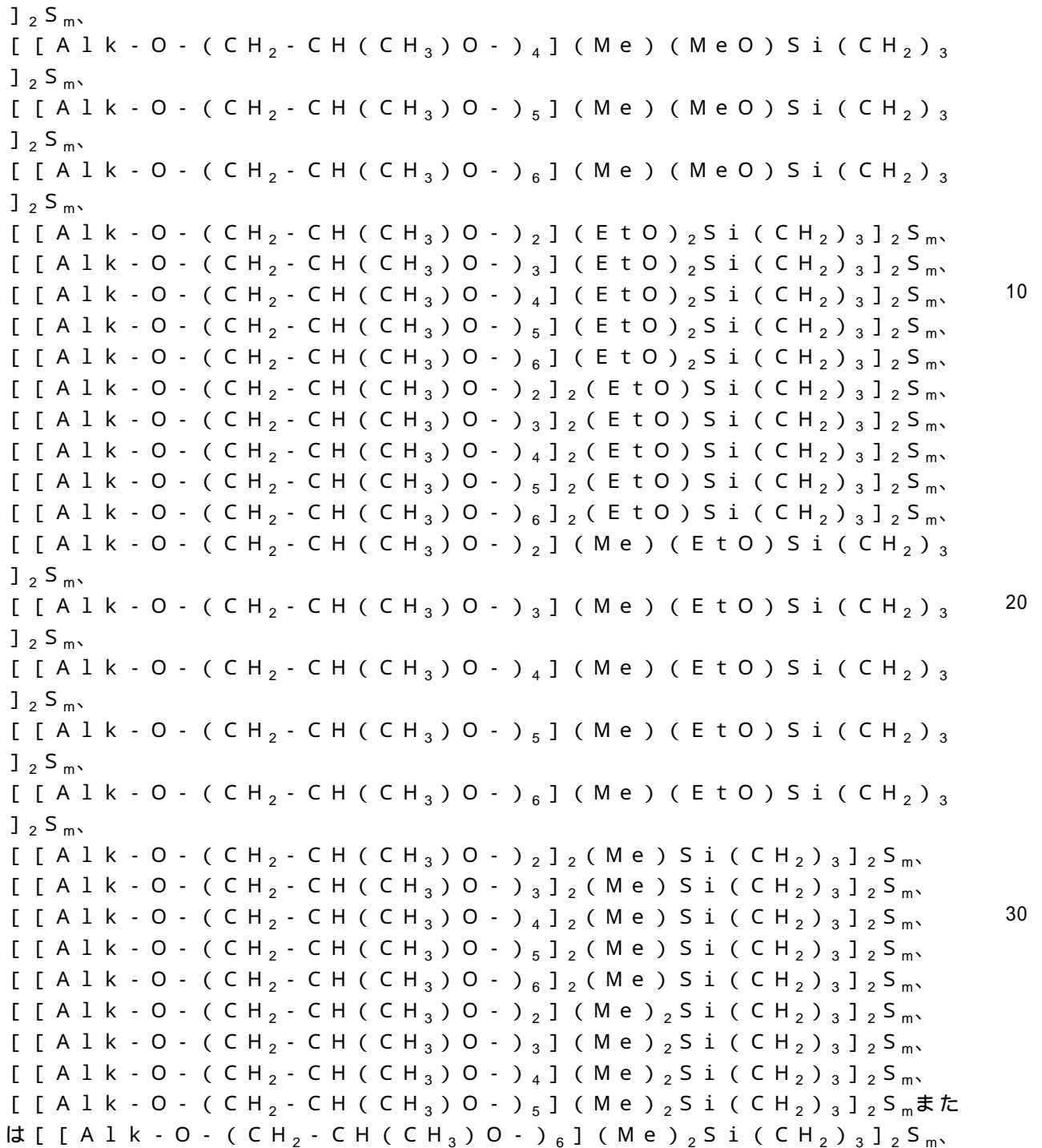


その際、アルキル基は非分枝鎖状であっても、分枝鎖状であってもよい。

【 0 0 3 0 】

Alk = C₁₀H₂₁、C₁₁H₂₃、C₁₂H₂₅、C₁₃H₂₇、C₁₄H₂₉、C₁₅H₃₁、C₁₆H₃₃、C₁₇H₃₅、C₁₈H₃₇、C₁₉H₃₉ または C₂₀H₄₁ である式 I の化合物は、次のものであってよい：





その際、基 Alk は、非分枝鎖状であっても、分枝鎖状であってよく、かつアルキルポリエーテル基 X は、14 ~ 29 個の炭素原子を有する。

【0031】

一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) は、一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) からなる混合物であってよい。

【0032】

一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) は、式中で、X、X および X がアルコキシおよびアルキルポリエーテル基である一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) からなる混合物であってよい。

【0033】

一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) は、異なった t および w を有する一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) からなる混合物であってよい。

【 0 0 3 4 】

一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) は、式中で、A l k が異なった数の炭素原子を有するか、かつ/または分枝鎖状である一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) からなる混合物であってよい。

【 0 0 3 5 】

一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) は、m = 2 を有する化合物が、5 質量% 以上、有利には 10 質量% 以上、特に有利には 25 質量% 以上、とりわけ有利には 50 質量% 以上で含有されている一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) からなる混合物であってよい。

【 0 0 3 6 】

式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) から、水の添加および場合により添加物の添加により容易に縮合生成物、つまりオリゴシロキサンおよびポリシロキサンを形成することができる。

【 0 0 3 7 】

式 I の化合物のこれらのオリゴマーまたはポリマーのシロキサンは、カップリング反応試薬として、式 I のモノマーの化合物と同様の適用のために使用することができる。

【 0 0 3 8 】

多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) は、一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) のオリゴマーまたはポリマーのシロキサンの混合物として、または一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) と、一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) のオリゴマーまたはポリマーのシロキサンの混合物との混合物として存在してよい。

【 0 0 3 9 】

多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) は、高解像度¹H -、²⁹Si -、¹³C - NMR、GPC または高解像度質量分析により分析的に記載することができる。

【 0 0 4 0 】

多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) は、有利には高解像度¹³C - NMR により分析的に記載することができる。

【 0 0 4 1 】

多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) は、DSC (示差走査熱量測定) により、その融点範囲によって記載し、かつ特徴付けることができる。

【 0 0 4 2 】

生じた物質混合物のアルコキシ置換基相互の相対的な分布に関する組成は、¹³C - および²⁹Si - 核磁気共鳴分光分析により確認することができる。

【 0 0 4 3 】

生じた物質混合物のアルコキシ置換基相互の相対的な分布に関する組成は、アルコキシシランの全加水分解およびその後のガスクロマトグラフィー分析により行うことができる。

【 0 0 4 4 】

生じた物質混合物のアルコキシ置換基相互の相対的な分布に関する組成は、本発明によるアルコキシシランの全加水分解およびその後の HPLC 分析により行うことができる。

【 0 0 4 5 】

一般式 I の多硫化物系オルガノ (アルキルポリエーテルシラン) は、一般式 I I

$$[(RO)(X)(X)Si-R^1]_2-S_m \quad I I$$

[式中、R¹およびmは、上記の意味を表し、かつ(RO)は、分枝鎖状または非分枝鎖状のアルコキシ、有利にはC₁~C₂₅-アルコキシ、特に有利にはC₁~C₁₈-アルコキシ、とりわけ有利にはO-CH₃、O-CH₂-CH₃、O-CH₂-CH₂-CH₃、O-CH(CH₃)₂、O-C₈H₁₇、O-C₉H₁₉、O-C₁₀H₂₁、O-C₁₁H₂₃、O-C₁₂H₂₅、O-C₁₃H₂₇、O-C₁₄H₂₉、O-C₁₅H₃₁、O-C₁₆H₃₃、O-C₁₇H₃₅、O-C₁₈H₃₇であり、

10

20

30

40

50

コキシシリルオルガニル)多硫化物に関する平均硫黄鎖長は、HPLCを用いて測定すると、 $S_2 \sim S_{12}$ からの算術平均として測定することができる。

【0051】

$m = 1$ を有する化合物は、出発原料として使用される一般式IIのビス(アルコキシシリルオルガニル)多硫化物中で、0.01~20質量%、有利には0.1~15質量%、特に有利には0.1~10質量%、とりわけ有利には1~8質量%で含有されていてもよい。

【0052】

一般式Iの化合物のオリゴシロキサンおよびポリシロキサンは、以下の方法により得ることができる：水の添加およびこの分野における当業者に公知の添加剤の添加および引き続き、連続的な、または不連続的な、触媒反応によるか、または触媒反応によらないエステル交換による、オリゴマーもしくはコオリゴマー中の個々の(RO-)の、アルコキシ化されたアルコール $HO - ((CR^{II}_2)_w - O -)_t Alk$ による交換により、一般式IIの相応するアルコキシシラン化合物のオリゴマー化またはコオリゴマー化。

10

【0053】

反応のために使用されるアルコキシ化アルコール $HO - ((CR^{II}_2)_w - O -)_t Alk$ は、種々のアルコールの混合物としても、純粋な物質としても使用することができる。アルコキシ化されたアルコール $HO - ((CR^{II}_2)_w - O -)_t Alk$ として、たとえばエトキシ化/プロポキシ化されているか、もしくはエチレンオキシド単位およびプロピレンオキシド単位を有する分枝鎖状または線状のアルコールを使用することができる。

20

【0054】

使用されるアルコキシ化アルコールは式 $HO - ((CR^{II}_2)_w - O -)_t Alk$ を有していてもよい。

【0055】

反応のために触媒として使用される化合物は金属を含有していても含有していなくてもよい。適切な触媒はEP1394167に記載されている。

【0056】

反応は20~200、有利には50~170、特に有利には80~150の温度で実施することができる。縮合反応を回避するために、反応を無水の環境中で、理想な場合には不活性ガス雰囲気中で実施することが有利でありうる。

30

【0057】

反応は標準圧力で、または減圧下で実施することができる。反応は連続的に実施することも、不連続的に実施することもできる。

【0058】

式Iのオルガノ(アルキルポリエーテルシラン)は無機材料(たとえばガラス球、ガラス碎片、ガラス表面、ガラス繊維、金属、酸化物充填材、ケイ酸)と、有機ポリマー(たとえば熱硬化性プラスチック、熱可塑性プラスチック、エラストマー)との間で接着促進剤として、もしくは架橋剤および酸化物表面のための表面変性剤として使用することができる。式Iのオルガノ(アルキルポリエーテルシラン)は、充填されるゴム混合物、たとえばタイヤのトレッドにおけるカップリング試薬として使用することができる。

40

【0059】

スチレン-ブタジエン-ゴム(SBR)として、スチレン/ブタジエン-コポリマー、たとえば乳化重合SBR(E-SBR)または溶液重合SBR(L-SBR)を使用することができる。スチレン/ブタジエン-コポリマーは、1~60質量%、有利には2~50質量%、特に有利には10~40質量%、とりわけ有利には15~35質量%のスチレン含有率を有していてもよい。乗用車のタイヤトレッドを製造するために、特に-50を上回るガラス転移温度を有するアニオン重合されたL-SBRゴム(溶液重合SBR)ならびに該ゴムとジエンゴムとの混合物を使用することができる。特に有利には、そのブタジエン部分が、20質量%を超えるビニル割合を有するL-SBRゴムを使用することが

50

できる。とりわけ有利には、そのブタジエン部分が50質量%を上回るビニル割合を有するL-SBRゴムを使用することができる。

【0060】

さらに、本発明によるゴム混合物は別のゴム、たとえば天然ゴムおよび/または合成ゴムを含有していてもよい。有利な合成ゴムはたとえばW. Hofmann、Kautschuktechnologie、Genter Verlag、Stuttgart、1980年に記載されている。合成ゴムとして、特に

- ポリブタジエン(BR)、
 - ポリイソプレン(IR)、
 - スチレン-ブタジエン-コポリマー(SBR)、たとえば乳化重合SBR(E-SBR)または溶液重合SBR(L-SBR)。スチレン/ブタジエン-コポリマーは1~60質量%、有利には2~50質量%、特に有利には10~40質量%、とりわけ有利には15~35質量%のスチレン含有率を有している、
 - クロロプレン(CR)、
 - イソプレン/イソブレン-コポリマー(IIR)、
 - アクリルニトリル含有率5~60質量%、有利には10~50質量%(NBR)、特に有利には10~45質量%(NBR)、とりわけ有利には19~45質量%(NBR)を有するブタジエン/アクリロニトリル-コポリマー、
 - 部分的に水素化されているか、または完全に水素化されているNBR-ゴム(HNBR)、
 - エチレン/プロピレン/ジエン-コポリマー(EPDM)、
 - さらに官能性の基、たとえばカルボキシ基、シラノール基またはエポキシ基を有する上記のゴム、たとえばエポキシ化NR、カルボキシ官能化NBRまたはシラノール官能化(-SiOH)もしくはシリルアルコキシ官能化(-Si-OR)SBR
- またはこれらのゴムの混合物を使用することができる。

【0061】

上記の実施態様では、ゴムが硫黄により加硫可能であってもよい。

【0062】

有利には50質量%を超える、特に有利には60質量%を超えるL-SBR割合を有する上記のゴムの混合物を使用することができる。

【0063】

充填材として本発明によるゴム混合物のために次の充填材を使用することができる：

- カーボンブラック：この場合に使用され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、ガスブラックまたはサーマルブラックであってよい。カーボンブラックのBET表面積は20~200m²/gであってよい。カーボンブラックは、場合によりヘテロ原子、たとえばSiを有していてもよい。

【0064】

- たとえばケイ酸塩溶液の沈殿により(沈降ケイ酸)またはハロゲン化ケイ素の火炎水素化により(熱分解法ケイ酸)製造される非晶質ケイ酸。該ケイ酸は、5~1000m²/g、有利には20~400m²/gの比表面積(BET表面積)および10~400nmの一次粒子の粒径を有してよい。ケイ酸は場合によりその他の金属酸化物との混合酸化物として、たとえばAl、Mg、Ca、Ba、Znおよびチタンの酸化物として存在してよい。

【0065】

- 20~400m²/gのBET表面積および10~400nmの一次粒子の粒径を有する合成ケイ酸塩、たとえばケイ酸アルミニウム、アルカリ金属ケイ酸塩、たとえばケイ酸マグネシウムまたはケイ酸カルシウム。

【0066】

- 合成または天然の酸化アルミニウムおよび水酸化アルミニウム。

【0067】

10

20

30

40

50

- 合成または天然の炭酸カルシウム、たとえば沈降炭酸カルシウム、
- 天然のケイ酸塩、たとえばカオリンおよびその他の天然に由来するケイ酸、
- ガラス繊維およびガラス繊維製品（マット、ストランド）またはマイクロガラス球

【0068】

本発明によるゴム混合物のために、これらの充填材の混合物を使用することができる。

【0069】

有利には、ケイ酸塩の溶液の沈殿により製造され、 $20 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に有利には $100 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する非晶質ケイ酸を、そのつどゴム 100 部に対して $5 \sim 150$ 質量部の量で使用することができる。

10

【0070】

上記の充填材は単独で、または混合物として使用することができる。

【0071】

特に有利な実施態様では、ゴム混合物は、そのつどゴム 100 質量部に対して、明るい色の充填材、たとえばケイ酸 $10 \sim 150$ 質量部を、場合によりカーボンブラック $0 \sim 100$ 質量部ならびに式 I のオルガノ（アルキルポリエーテルシラン） $1 \sim 25$ 質量部と一緒に含有してよい。

【0072】

ゴム混合物は、そのつどゴム 100 質量部に対して、式 I の多硫化物系オルガノ（アルキルポリエーテルシラン） $0.1 \sim 50$ 質量部、有利には $2 \sim 30$ 質量部、特に有利には $3 \sim 25$ 質量部を含有してよい。

20

【0073】

式 I の多硫化物系オルガノ（アルキルポリエーテルシラン）は、純粋な形でも、不活性の有機または無機担体上に施与された形でも、ならびに有機または無機担体と前反応した後に混合工程に添加することができる。有利な担体材料は、沈降もしくは熱分解法シリカ、ワックス、熱可塑性プラスチック、天然もしくは合成のケイ酸塩、天然もしくは合成の酸化物、特定の酸化アルミニウムまたはカーボンブラックであってよい。さらに式 I の多硫化物系オルガノ（アルキルポリエーテルシラン）は、使用される充填材と前反応させてから混合工程に添加することもできる。

【0074】

ゴム混合物はさらに、シリコーン油および/またはアルキルシランを含有してよい。

30

【0075】

本発明によるゴム混合物は別の公知のゴム助剤、たとえば架橋剤、加硫促進剤、反応促進剤、反応遅延剤、老化防止剤、安定剤、加工助剤、可塑剤、ワックスまたは金属酸化物を含有してよく、ならびに場合により活性化剤、たとえばトリエタノールアミンまたはヘキサントリオールを含有してよい。

【0076】

別のゴム助剤は次のものであってよい：

$50 \sim 50000 \text{ g / モル}$ 、有利には $50 \sim 20000 \text{ g / モル}$ 、特に有利には $200 \sim 10000 \text{ g / モル}$ 、とりわけ有利には $400 \sim 6000 \text{ g / モル}$ 、極めて有利には $500 \sim 3000 \text{ g / モル}$ の分子量を有するポリエチレングリコールおよび/またはポリプロピレングリコールおよび/またはポリブチレングリコール、

40

炭化水素基を末端に有するポリエチレングリコール $\text{Alk} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_y^1 - \text{H}$ もしくは $\text{Alk} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_y^1 - \text{Alk}$ 、

炭化水素基を末端に有するポリプロピレングリコール $\text{Alk} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_y^1 - \text{H}$ もしくは $\text{Alk} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O})_y^1 - \text{Alk}$

炭化水素基を末端に有するポリブチレングリコール $\text{Alk} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_y^1 - \text{H}$ 、 $\text{Alk} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O})_y^1 - \text{H}$

50

、 $\text{Alk} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_y^1 - \text{Alk}$ または $\text{Alk} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O})_y^1 - \text{Alk}$ 、

その際、 y^1 は平均して2~25、有利には2~15、特に有利には3~8および10~14、とりわけ有利には3~6および10~13、およびAlkは分枝鎖状または非分枝鎖状の、置換されていないか、または置換されている、飽和または不飽和の、1~35個、有利には4~25個、特に有利には6~20個、とりわけ有利には10~20個、極めて有利には11~14個の炭素原子を有する炭化水素であり、

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、またはこれらの混合物によりエーテル化されたネオペンチルグリコール $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{Me})_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ 、ペンタエリトリット $\text{C}(\text{CH}_2 - \text{OH})_4$ またはトリメチロールプロパン $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_2 - \text{OH})_3$ 、その際、エーテル化されたポリアルコール中のエチレングリコール、プロピレングリコールおよび/またはブチレングリコールの繰返単位は、2~100、有利には2~50、特に有利には3~30、とりわけ有利には3~15であってよい。

【0077】

y^1 の平均値を計算するために、分析により測定することができるポリアルキレングリコール単位の量は、分析により測定することができるAlkの量に対する比として表すことができる[ポリアルキレングリコール単位の量/Alkの量]。量を測定するために、たとえば ^1H -および ^{13}C -核共鳴分光分析を使用することができる。

【0078】

ゴム助剤は、特に使用目的に応じた、通例の量で使用することができる。通常量はたとえばゴムに対して0.1~50質量%の量であってよい。

【0079】

架橋剤として硫黄または有機硫黄ドナーを使用することができる。

【0080】

本発明によるゴム混合物は別の加硫促進剤を含有していてもよい。適切な加硫促進剤の例として、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、ジチオカルバメート、チオ尿素、チオカルバメートならびにこれらの亜鉛塩、たとえば亜鉛ジブチルジチオカルバメートを使用することができる。

【0081】

加硫促進剤および硫黄は、使用されるゴムに対して0.1~10質量%、有利には0.1~5質量%の量で使用することができる。

【0082】

本発明によるゴム混合物は、

(D)チウラムスルフィドおよび/またはカルバメート促進剤および/または相応する亜鉛塩、

(E)窒素を含有する補助活性化剤(Co-Aktivator)、

(F)場合により別のゴム助剤および

(G)場合により別の促進剤

を含有してよい。

【0083】

本発明のもう1つの対象は、本発明によるゴム混合物を製造する方法であり、この方法の特徴は、少なくとも1種のスチレン-ブタジエン-ゴム、少なくとも1種の充填材および式(I)の多硫化物系オルガノ(アルキルポリエーテルシラン)を混合することである。

【0084】

一般式(I)の多硫化物系オルガノ(アルキルポリエーテルシラン)の添加ならびに充填材の添加は、100~200の物質温度で行うことができる。しかしこの添加は、40~100のさらに低い温度でも、たとえば別のゴム助剤と一緒にすることもできる。

【0085】

10

20

30

40

50

ゴムと充填材、場合によりゴム助剤および一般式(Ⅰ)多硫化物系オルガノ(アルキルポリエーテルシラン)との混合は、通例の混合装置、たとえばローラー、強力ミキサーおよび混合押出機中で実施することができる。通常、このようなゴム混合物は強力ミキサー中で製造することができ、その際、まず1もしくは複数の連続する熱機械的な混合段階において、ゴム、充填材、一般式(Ⅰ)の多硫化物系オルガノ(アルキルポリエーテルシラン)およびゴム助剤を100~170 で混合することができる。その際、個々の成分の添加の順序および添加の時点は、得られる混合物特性に決定的な作用を及ぼす。通常、こうして得られたゴム混合物に強力ミキサーまたはローラーにより40~110 で加硫剤を添加し、かつその後の工程、たとえば成形および加硫のためのいわゆる粗混合物(Rohmischung)へと加工することができる。

10

【0086】

本発明によるゴム混合物の加硫は、80~200、有利には130~180の温度で、場合により10~200バールの圧力下に行うことができる。

【0087】

本発明によるゴム混合物は、成形体を製造するために、たとえば空気タイヤ、タイヤトレッド、ケーブル外被、ホース、駆動ベルト、コンベアベルト、ローラー被覆、タイヤ、靴底、封止部材、たとえばシールリングおよび緩衝部材を製造するために使用することができる。

【0088】

本発明のもう1つの対象は、本発明によるゴム混合物から加硫により得られる成形体である。

20

【0089】

本発明によるゴム混合物は、混合工程におけるアルコールの放出が低減されており、かつ公知の多硫化物系ポリエーテルシランに対して改善された破断点伸びを有するという利点を有する。

【実施例】

【0090】

実施例において使用されるBASF AG社のLutensol TO5は、種々のエトキシ化された、異なって分岐したC₁₃-アルコールの混合物を含む。該混合物中には、

30

次の化合物
 $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_2 - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$
 $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_3 - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$
 $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_4 - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$
 $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_5 - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$
 $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_6 - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$
 $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_7 - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ および
 $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_8 - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$
 が含有されている。C₁₃-アルコールの平均的なエトキシ化度は、5である。

【0091】

比較例1:

40

$\text{S}_{2.15} [- \text{C}_3\text{H}_6 - \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5) [(\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_2\text{O} - \text{Et}]_2]_2$
 フラスコ中で、ピス(トリエトキシシリルプロピル)-ジスルフィド(Degussa AG社のSi266)300.3gを、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(Merck社)337gおよびTi(OBu)₄ 0.51gと混合した。該混合物を回転蒸発器中減圧下に115 に加熱した。圧力は115 で240分以内に400ミリバールから100ミリバールへと低下し、かつ生じるエタノールを蒸留により除去した。生成物525.1gが得られた。生成物を核共鳴分光分析により調査した。全てのSi-OR基の64%が、Si-O[(O-CH₂-CH₂-)₂O-C₂H₅]基であった。

【0092】

比較例2:

50

$S_{2.15} [- C_3H_6 - Si(OC_2H_5) [(O - CH_2 - CH_2 -)_2O - C_6H_{13}]_2]_2$
 フラスコ中で、ビス(トリエトキシシリルプロピル) - ジスルフィド (Degussa AG社のSi266) 72.9 gを、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル (Merck社) 116.2 gおよびTi(OBu)₄ 0.13 gと混合した。該混合物を蒸発器中減圧下に120 に加熱した。圧力は120 で240分以内に300ミリバールから75ミリバールへと低下し、かつ生じるエタノールを蒸留により除去した。生成物159 gが得られた。生成物を核共鳴分光分析により調査した。全てのSi - OR基の67%が、Si - O [(O - CH₂ - CH₂ -)₂O - C₆H₁₃] 基であった。

【0093】

比較例3：

10

$S_{3.75} [- C_3H_6 - Si(OC_2H_5) [(O - CH_2 - CH_2 -)_2O - Et]_2]_2$
 フラスコ中で、ビス(トリエトキシシリルプロピル) - テトラスルフィド (Degussa AG社のSi69) 300.2 gを、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (Merck社) 303.2 gおよびTi(OBu)₄ 0.5 gと混合した。該混合物を回転蒸発器中減圧下に115 に加熱した。圧力は115 で330分以内に400ミリバールから75ミリバールへと低下し、かつ生じるエタノールを蒸留により除去した。生成物499.4 gが得られた。生成物を核共鳴分光分析により調査した。全てのSi - OR基の65%が、Si - O [(O - CH₂ - CH₂ -)₂O - C₂H₅] 基であった。

【0094】

比較例4：

20

$S_{3.75} [- C_3H_6 - Si((O - CH_2 - CH_2 -)_3 - O - CH_3)_3]_2$
 フラスコ中で、ビス(トリエトキシシリルプロピル) - テトラスルフィド (Degussa AG社のSi69) 200.8 gを、トリエチレングリコールモノエチルエーテル (Merck社) 371.2 gおよびTi(OBu)₄ 0.42 gと混合した。該混合物を回転蒸発器中減圧下に120 に加熱した。圧力は120 で300分以内に300ミリバールから75ミリバールへと低下し、かつ生じるエタノールを蒸留により除去した。

【0095】

比較例5：

30

$S_{2.15} [- C_3H_6 - Si((O - CH_2 - CH_2 -)_3 - O - C_4H_9)_3]_2$
 フラスコ中で、ビス(トリエトキシシリルプロピル) - ジスルフィド (Si266) 200 gを、トリエチレングリコールモノブチルエーテル522 gおよびTi(OBu)₄ 0.41 gと混合した。該混合物を回転蒸発器中減圧下に120 に加熱した。圧力は120 で300分以内に300ミリバールから75ミリバールへと低下し、かつ生じるエタノールを蒸留により除去した。

【0096】

例1：

$S_{2.15} \{ - C_3H_6 - Si(OC_2H_5)_{2.5} [(O - CH_2 - CH_2 -)_5O - C_{13}H_{27}]_{0.5} \}_2$

フラスコ中で、ビス(トリエトキシシリルプロピル) - ジスルフィド (Degussa AG社のSi266) 959 gと、Lutensol TO5 (BASF AG社製) 848 gおよびTi(OBu)₄ 0.96 gとを混合した。該混合物を蒸留装置中減圧下で140 に加熱した。圧力は140 で420分以内に500ミリバールから25ミリバールへと低下し、かつ生じるエタノールを蒸留により除去した。生成物1712 gが単離された。生成物を核共鳴分光分析により調査し、かつ該生成物は式 $S_{2.15} \{ - C_3H_6 - Si(OC_2H_5)_{2.5} [(O - CH_2 - CH_2 -)_5O - C_{13}H_{27}]_{0.5} \}_2$ に相応するものであった。

【0097】

例2：

$S_{2.15} \{ - C_3H_6 - Si(OC_2H_5) [(O - CH_2 - CH_2 -)_5O - C_{13}H_{27}]_2 \}_2$

50

フラスコ中で、ビス(トリエトキシシリルプロピル) - ジスルフィド (Degussa AG社のSi266) 360gと、Lutensol TO5 (BASF AG社製) 1272gおよびTi(OBu)₄ 0.4gとを混合した。該混合物を回転蒸発器中減圧下で140 に加熱した。圧力は140 で390分以内に500ミリバールから50ミリバールへと低下し、かつ生じるエタノールを蒸留により除去した。生成物1490gが単離された。生成物を核共鳴分光分析により調査し、該生成物は式 $S_{2.15} \{ -C_3H_6 - Si(OC_2H_5) [(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]_2 \}_2$ に相応するものであった。

【0098】

例3

$S_{3.75} \{ -C_3H_6 - Si(OC_2H_5)_{2.5} [(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]_{0.5} \}_2$

フラスコ中で、ビス(トリエトキシシリルプロピル) - テトラスルフィド (Degussa AG社のSi69) 300.2gと、Lutensol TO5 (BASF AG社製) 240gおよびTi(OBu)₄ 0.44gとを混合した。該混合物を蒸留装置中減圧下で130 に加熱した。圧力は130 で180分以内に150ミリバールから25ミリバールへと低下し、かつ生じるエタノールを蒸留により除去した。生成物511gが単離された。生成物を核共鳴分光分析により調査し、該生成物は式 $S_{3.75} \{ -C_3H_6 - Si(OC_2H_5)_{2.5} [(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]_{0.5} \}_2$ に相応するものであった。

【0099】

例4:

$S_{3.75} \{ -C_3H_6 - Si(OC_2H_5)_2 [(O-CH_2-CH_2-)_5-O-C_{13}H_{27}]_2 \}_2$

フラスコ中で、ビス(トリエトキシシリルプロピル) - テトラスルフィド (Degussa AG社のSi69) 300.3gと、Lutensol TO5 (BASF AG社製) 479gおよびTi(OBu)₄ 0.45gとを混合した。該混合物を蒸留装置中減圧下で130 に加熱した。圧力は130 で180分以内に150ミリバールから25ミリバールへと低下し、かつ生じるエタノールを蒸留により除去した。生成物725gが単離された。生成物を核共鳴分光分析により調査し、該生成物は式 $S_{3.75} \{ -C_3H_6 - Si(OC_2H_5)_2 [(O-CH_2-CH_2-)_5-O-C_{13}H_{27}]_2 \}_2$ に相応するものであった。

【0100】

例5:

$S_{3.75} \{ -C_3H_6 - Si(OC_2H_5) [(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]_2 \}_2$

フラスコ中で、ビス(トリエトキシシリルプロピル) - テトラスルフィド (Degussa AG社のSi69) 300.3gと、Lutensol TO5 (BASF AG社製) 958.2gおよびTi(OBu)₄ 0.46gとを混合した。該混合物を蒸留装置中減圧下で130 に加熱した。圧力は130 で240分以内に300ミリバールから20ミリバールへと低下し、かつ生じるエタノールを蒸留により除去した。生成物1151gが単離された。生成物を核共鳴分光分析により調査し、該生成物は式 $S_{3.75} \{ -C_3H_6 - Si(OC_2H_5) [(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]_2 \}_2$ に相応するものであった。

【0101】

例6:

ゴム混合物

ゴム混合物のために使用される処方は、以下の第1表に記載されている。この場合、単位phrは、使用される粗ゴム100部に対する質量割合を意味している。シランを当量で、つまり同じ物質質量で供給した。添加される硫黄量は、この量と、有機ケイ素化合物の遊離硫黄とからの合計が、全ての混合物において同じであるように計量した。ゴム混合物を製造するための一般的な方法およびその加硫ゴムは、著書: Rubber Techn

10

20

30

40

50

ology Handbook、W. Hofmann、Hanser Verlag、1994年に記載されている。

【0102】

比較例1～3は、アルキルポリエーテルシラン、たとえばEP1285926から公知である。混合物4および5のシランは、式Iのオルガノ(アルキルポリエーテルシラン)を製造するための出発シランであり、Si69はビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、およびSi266は、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドであり、これらはDegussa AG社の市販品である。

【0103】

【 表 1 】

第1表

物質	混合物1	混合物2	混合物3	混合物4	混合物5	混合物6	混合物7	混合物8	混合物9	混合物10
	参考	参考	参考	参考	参考	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]
第1工程										
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
比較例1	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例2	0	12,7	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例3	0	0	10,6	0	0	0	0	0	0	0
Si 69	0	0	0	6,4	0	0	0	0	0	0
Si 266	0	0	0	0	5,8	0	0	0	0	0
例1	0	0	0	0	0	10,3	0	0	0	0
例2	0	0	0	0	0	0	24	0	0	0
例3	0	0	0	0	0	0	0	10,9	0	0
例4	0	0	0	0	0	0	0	0	15,5	0
例5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24,6
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
第2工程										
バッチ工程1										
第3工程										
バッチ工程2										
Vulkacit D	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
硫黄	2,1	2,1	1,5	1,5	2,1	2,1	2,1	1,5	1,5	1,5

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

50

ポリマーVSL 5025-1は、スチレン含有率25質量%およびブタジエン含有率75質量%を有するBayer AG社の溶液重合されたSBR-コポリマーである。該コポリマーは、油を37.5phr含有しており、かつ50のムーニー粘度(ML 1+4/100)を有している。

【0105】

ポリマーBuna CB24は、少なくとも96%のシス-1,4-含有率および44±5のムーニー粘度を有する、Bayer AG社のシス-1,4-ポリブタジエン(Neodymタイプ)である。

【0106】

Ultrasil 7000GRは、Degussa AG社の易分散性ケイ酸であり、170m²/gのBET表面積を有している。

10

【0107】

芳香族炭化水素油として、Chemetal社Naftolen ZDを使用し、Vulkanox 4020は、Bayer AG社のPPDであり、かつProtector G3108は、Paramelt B.V.のオゾン保護ワックスである。Vulkacit D(DPG)およびVulkacit CZ(CBS)は、Bayer AG社の市販品である。Perkacit TBzTD(テトラベンジルチウラムテトラスルフィド)は、Flexsys N.V.の製品である。

【0108】

ゴム混合物を強力ミキサー中で第2表に記載の混合規定に相応して製造した。

20

【0109】

【表 2 - 1】

第2表：

工程1	
設定	
混合装置	Werner & Pfleiderer E-Typ
回転数	70 min ⁻¹
ピストン圧	5,5 bar
空容積	1,58 L
充填度	0,58
貫流温度	70 °C
混合工程	
0 ~ 1分	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 ~ 2分	1/2 ケイ酸, ZnO, ステアリン酸, Naftolen ZD, カップリング剤
2 ~ 3分	1/2 ケイ酸, Vulkanox,
3分	クリーニング
3 ~ 4分	混合および排出
バッチ温度	140-150°C
貯蔵	室温で24h

工程2	
設定	
混合装置	以下の点までは工程1と同様：
回転数	80 min ⁻¹
貫流温度	80 °C
充填度	0,56
混合工程	
0 ~ 2分	バッチ工程1を開始
2 ~ 3分	回転数の変更により
3分	バッチ温度145°Cを維持 排出
バッチ温度	140-150°C
貯蔵	室温で4h

【表 2 - 2】

工程3	
設定	
混合装置	以下の点までは工程1と同様：
回転数	40 min ⁻¹
充填度	0,55
貫流温度	50 °C
混合工程	
0 ~ 2分 2分	<p>バッチ工程2、促進剤、 排出および実験室用練りロールにより シートを形成 (直径200mm、長さ450mm、 貫流温度 50°C)</p> <p>均質化： 5* 左へ、5* 右へ 切り込みを入れ、かつ 6* 幅の広いローラーギャップ (6 mm)で 3* 幅の狭いローラーギャップ (3 mm)で シートを引き延ばす</p>
バッチ温度	< 110°C

10

20

【0111】

第3表にはゴム試験のための方法がまとめられている。

30

【0112】

【表3】

第3表

物理試験	規格/条件
ML 1+4, 100°C, 第2および第3工程	DIN 53523/3, ISO 667
リングを用いた引張試験、23°C 引張強さ (MPa) 破断点伸び (%)	DIN 53504, ISO 37
粘弾性, 0 °C, 16 Hz, 50 N 前力 および 25 N 振幅力 複素弾性率 E* (MPa)	DIN 53 513, ISO 2856
グッドリッチのフレキシメーター試験、 ストローク0.250インチ, 25分, 23°C 接触温度 (°C) 穿孔温度 (°C)	DIN 53533, ASTM D 623 A

40

【0113】

【 表 4 】

第4表

粗混合物の データ	単位	混合物1 参考	混合物2 参考	混合物3 参考	混合物4 参考	混合物5 参考	混合物6 実施例	混合物7 実施例	混合物8 実施例	混合物9 実施例	混合物10 実施例
ML 1+4, 第2工程	[-]	73	65	73	80	82	73	51	68	60	45
ML 1+4, 第2工程	[-]	63	55	67	71	69	62	46	60	55	41
加硫データ	単位	混合物1 参考	混合物2 参考	混合物3 参考	混合物4 参考	混合物5 参考	混合物6 実施例	混合物7 実施例	混合物8 実施例	混合物9 実施例	混合物10 実施例
引張強さ	[MPa]	11,5	10,2	12,9	12,3	11,5	13,2	11,4	13,2	13,0	10,7
破断点伸び	[%]	350	360	370	355	355	400	475	410	435	445
E* (0 °C)	[MPa]	19,0	12,1	17,0	19,5	20,2	17,3	10,1	15,8	13,8	9,3
接触温度	[°C]	64	57	63	68	65	62	54	64	61	54
穿孔温度	[°C]	104	99	106	116	110	106	98	111	108	97

【 0 1 1 4 】

第4表から明らかのように、本発明による混合物である混合物6～10は全て、同等の引張強さを有しながら同時に、比較例に対して明らかにより高い破断点伸びを有する。このことは意外である。というのも、EP1285926のゴム技術的な例では、アルキル

10

20

30

40

50

基 A 1 k の長さが増大すると共に破断点伸びが低下するからである。さらに同様に、ゴム工業において通例のトリエトキシシラン S i 6 9 または S i 2 6 6 におけるよりも高い破断点伸びが判明した。

【 0 1 1 5 】

別の例では、例 2、4 および 5 のオルガノ（アルキルポリエーテルシラン）を、J P 2 0 0 2 1 4 5 8 9 0 から公知のシランと比較した。これは比較例 4 および 5 である。処方方は第 5 表に記載されており、かつゴム技術的な試験の結果は第 6 表に記載されている。

【 0 1 1 6 】

【表 5】

第5表

物質	混合物1 参考 [phr]	混合物12 参考 [phr]	混合物13 実施例 [phr]	混合物14 実施例 [phr]	混合物15 実施例 [phr]
第1工程					
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80	80
比較例4	14,9	0	0	0	0
比較例5	0	17,3	0	0	0
例2	0	0	24,0	0	0
例4	0	0	0	15,5	0
例5	0	0	0	0	24,6
ZnO	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1	1	1	1
第2工程					
バッチ工程1					
第3工程					
バッチ工程2					
Vulkacit D	2	2	2	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
硫黄	1,5	2,1	2,1	1,5	1,5

【 0 1 1 7 】

10

20

30

【表 6】

第6表

粗混合物データ	単位	混合物11 参考	混合物12 参考	混合物13 実施例	混合物14 実施例	混合物15 実施例
ML 1+4, 第2工程	[-]	65	60	50	58	47
ML 1+4, 第2工程	[-]	59	52	43	50	42
加硫データ	単位	混合物11 参考	混合物12 参考	混合物13 実施例	混合物14 実施例	混合物15 実施例
引張強さ	[MPa]	10,9	10,6	11,0	12,8	10,6
破断点伸び	[%]	355	380	460	435	435
E* (0 °C)	[MPa]	15,1	11,0	9,7	13,7	9,9
接触温度	[°C]	61	53	54	62	54
穿孔温度	[°C]	101	95	96	109	97

10

20

【0118】

ここでもまた、例2、4および5のオルガノ（アルキルポリエーテルシラン）を含有する混合物は、同等の引張強さを有しながら同時に、比較例に対して顕著により高い破断点伸びを有することが明らかである。

【0119】

従って本発明による式Iのオルガノ（アルキルポリエーテルシラン）を含有するゴム混合物は、公知のポリエーテルシランを含有するゴム混合物に対して明らかに改善された破断点伸びを有する。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 カールステン コルト
ドイツ連邦共和国 グレンツァッハ - ヴィーレン リッターシュトラッセ 59
- (72)発明者 アンドレ ハッセ
ドイツ連邦共和国 リニヒ - エデレン デンクマルシュトラッセ 8
- (72)発明者 フィリップ アルベルト
ドイツ連邦共和国 レルラッハ シュピタールシュトラッセ 72アー
- (72)発明者 オリバー クロックマン
ドイツ連邦共和国 ニーダーツィアー ラートハウスシュトラッセ 16 デー

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開2005 - 035889 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L7/00 - 21/00, C07F7/18, CA (STN)