

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 4 区分

【発行日】平成29年10月5日 (2017.10.5)

【公開番号】特開2016-153184(P2016-153184A)

【公開日】平成28年8月25日 (2016.8.25)

【年通号数】公開・登録公報2016-051

【出願番号】特願2015-31659(P2015-31659)

【国際特許分類】

B 2 9 C 33/64 (2006.01)

C 0 8 L 71/02 (2006.01)

C 0 8 L 83/06 (2006.01)

C 0 8 L 83/04 (2006.01)

C 1 0 M 107/50 (2006.01)

C 1 0 M 173/02 (2006.01)

B 2 9 L 30/00 (2006.01)

C 1 0 N 30/00 (2006.01)

C 1 0 N 40/36 (2006.01)

【 F I 】

B 2 9 C 33/64

C 0 8 L 71/02

C 0 8 L 83/06

C 0 8 L 83/04

C 1 0 M 107/50

C 1 0 M 173/02

B 2 9 L 30:00

C 1 0 N 30:00

Z

C 1 0 N 40:36

【手続補正書】

【提出日】平成29年8月24日 (2017.8.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 3 】

液状のシリコーンを含有した組成物としては、例えば、粘度が $40,000 \sim 120,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のポリジメチルシロキサン及びベントナイトクレーを含有する組成物（特開昭57-119992号公報：特許文献1）、粘度が $15 \times 10^6 \sim 25 \times 10^8 \text{ mm}^2/\text{s}$ のポリジメチルシロキサン、粘度が $40,000 \sim 120,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のポリジメチルシロキサン及びベントナイトクレーを含有する組成物（特開昭57-111393号公報：特許文献2）、平均重合度が $2,500 \sim 6,000$ のポリオルガノシロキサン及び平均重合度が $800 \sim 1,600$ のポリオルガノシロキサンを含有する組成物（特開昭63-147610号公報：特許文献3）、少なくとも粘度が $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のシリコーンオイル及びシリコーンゴム粉末を含有する組成物（特開2000-158454号公報：特許文献4）などが提案されている。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

そこで、硬化性のシリコンを含有した組成物が提案されており、例えば、熱によってゴムを形成するシリコンを含有する組成物（特開昭59-106948号公報：特許文献5）、環状ジオルガノポリシロキサン又は両末端シラノール封鎖ジオルガノポリシロキサンと、官能基結合オルガノトリアルコキシシラン又は官能基結合オルガノジアルコキシシランとを乳化重合して得られるオルガノポリシロキサンラテックス組成物（特開昭60-179211号公報：特許文献6）、両末端に水酸基を有するジオルガノポリシロキサン、アミノアルキル基含有加水分解性シラン、及びアミノ変性オルガノポリシロキサンを含有する組成物（特開平6-134769号公報：特許文献7）、両末端に水酸基を有するジオルガノポリシロキサン、アミノアルキル基含有加水分解性シラン、及びアリアル基、アラルキル基、ポリエーテル残基から選択される有機基を有するシリコンオイルを含有する組成物（特開平8-323773号公報：特許文献8）、末端水酸基又はアルコキシ基ジオルガノポリシロキサン、アミノアルキル基を有するシロキサン、及びエポキシ基を有するシロキサンを含有する組成物（特開平11-198150号公報：特許文献9）、水酸基を有する線状オルガノポリシロキサン、ポリオルガノシロキサン樹脂、及び該ポリオルガノシロキサン樹脂と反応しうる官能基を有する架橋剤を含有する組成物（特表2005-527671号公報：特許文献10）、両末端にヒドロキシル又はアルコキシル官能基を有する線状オルガノポリシロキサン、ヒドロキシル化又はアルコキシル化されたオルガノポリシロキサン樹脂もしくはヒドロキシル又はアルコキシル官能基を有する架橋剤を含有する組成物（特表2008-536967号公報：特許文献11）、非反応性線状オルガノポリシロキサン、水酸基を有する反応性線状オルガノポリシロキサン、シリコン相溶解性の架橋剤、及びアミノアルキル基を有するトリオールシランを含有する組成物（特表2010-505970号公報：特許文献12）等が挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

成分（A-1）のオルガノポリシロキサンは、必然的に、カルボキシ当量が少ないものとなり、また粘度は低いものとなる。カルボキシ基量が少ないとタイヤブラダーに配合されている酸化亜鉛との反応性が低下し、カルボキシ基量が多いとタイヤブラダーに対する濡れ性が低下する。成分（A-1）のnは、好ましくは5～100の整数である。

成分（A-2）のオルガノポリシロキサンは、必然的に、カルボキシ当量が多いものとなり、また粘度は高いものとなる。この（A-2）のオルガノポリシロキサンは、タイヤブラダーに対するカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンの濡れの向上の作用があり、カルボキシ基量が多い（A-1）のオルガノポリシロキサン単独より、（A-2）のオルガノポリシロキサンを併用した方がタイヤブラダーに対する密着量が増える。また、タイヤからタイヤブラダーを脱離する際のタイヤとの滑り性が高くなる。粘度が低いと濡れ向上の作用や滑り性が低下するし、粘度が高くなりすぎるとカルボキシ基量が少ないものとなり、タイヤブラダーに配合されている酸化亜鉛との反応性が低下する。好ましくは200～1,500の整数である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

成分 (A - 1) のオルガノポリシロキサンと成分 (A - 2) のオルガノポリシロキサンの配合比は限定されず、好ましくは 95 : 5 ~ 10 : 90、更に好ましくは 85 : 15 ~ 20 : 80 の範囲である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

[実施例 1]

下記平均式 (4) で示される粘度が $126 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が 880 g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサンを用意した。

下記平均式 (5) で示される分子鎖片末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、下記平均式 (6) で示される分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、下記平均式 (7) で示されるジメチルポリシロキサンが質量比 5 : 2 . 5 : 2 . 5 の組成で、粘度が $34,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が $59,600 \text{ g/mol}$ のオルガノポリシロキサンの混合物を用意した。

平均式 (4) のオルガノポリシロキサン 300 g と平均式 (5)、平均式 (6)、平均式 (7) のオルガノポリシロキサン混合物 200 g を混合し、これを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表 1 に示す。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

[実施例 2]

前記平均式 (4) で示される粘度が $126 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が 880 g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン 250 g と前記平均式 (6) で示される粘度が $66,700 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が $27,200 \text{ g/mol}$ の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン 250 g を混合し、これを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表 1 に示す。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

[実施例 3]

下記平均式 (8) で示される分子鎖片末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、下記平均式 (9) で示される分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、下記平均式 (10) で示されるジメチルポリシロキサンが質量比 5 : 2 . 5 : 2 . 5 の組成で、粘度が $60 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が $1,440 \text{ g/mol}$ のオルガノポリシロキサンの混合物を用意した。

前記平均式 (6) で示される粘度が $66,700 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が $27,200 \text{ g/mol}$ の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサンを用意した。

平均式 (8)、平均式 (9)、平均式 (10) のオルガノポリシロキサン混合物 350 g と平均式 (6) のオルガノポリシロキサン 150 g を混合溶解し、これを用いて、上記

のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表 1 に示す。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

[実施例 4]

前記平均式(4)で示される粘度が $126\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が 880 g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン 60 g を容量 300 ミリリットル のガラスビーカーに仕込んだ。前記平均式(5)で示される分子鎖片末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式(6)で示される分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式(7)で示されるジメチルポリシロキサンが質量比 $5:2.5:2.5$ の組成で、粘度が $34,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が $59,600\text{ g/mol}$ のオルガノポリシロキサンの混合物 40 g を加え、ホモキサーを用いて $2,000\text{ rpm}$ の回転数で混合した。次いで、エチレンオキサイド付加モル数 $=8$ モルのポリオキシエチレンアルキルエーテル(商品名:エマルゲン1108、花王(株)製) 9 g とエチレンオキサイド付加モル数 $=50$ モルのポリオキシエチレンアルキルエーテルの 60% 水溶液(商品名:エマルゲン1150S-60、花王(株)製) 2 g 、及び水 27 g を加え、ホモキサーを用いて $7,000\text{ rpm}$ の回転数で撹拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、 15 分間撹拌を継続した。次いで、 $2,000\text{ rpm}$ で撹拌しながら水 112 g を加え、更に 1 リットルのガラスビーカーに移して、カルボキシメチルセルロースナトリウム(商品名:セロゲンF、第一工業製薬(株)製)の 2% 水溶液 750 g を加え、 $2,000\text{ rpm}$ で撹拌し、白色エマルジョンを得た。

調製したエマルジョンを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表 1 に示す。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

[実施例 5]

前記平均式(4)で示される粘度が $126\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が 880 g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン 50 g 、及び前記平均式(6)で示される粘度が $66,700\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が $27,200\text{ g/mol}$ の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン 50 g を容量 300 ミリリットル のガラスビーカーに仕込み、ホモキサーを用いて $2,000\text{ rpm}$ の回転数で混合した。次いで、エチレンオキサイド付加モル数 $=8$ モルのポリオキシエチレンアルキルエーテル(商品名:エマルゲン1108、花王(株)製) 9 g とエチレンオキサイド付加モル数 $=50$ モルのポリオキシエチレンアルキルエーテルの 60% 水溶液(商品名:エマルゲン1150S-60、花王(株)製) 2 g 、及び水 27 g を加え、ホモキサーを用いて $7,000\text{ rpm}$ の回転数で撹拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、 15 分間撹拌を継続した。次いで、 $2,000\text{ rpm}$ で撹拌しながら水 112 g を加え、更に 1 リットルのガラスビーカーに移して、カルボキシメチルセルロースナトリウム(商品名:セロゲンF、第一工業製薬(株)製)の 2% 水溶液 750 g を加え、 $2,000\text{ rpm}$ で撹拌し、白色エマルジョンを得た。

調製したエマルジョンを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表 1 に示す。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

[実施例 6]

前記平均式(4)で示される粘度が $126\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が 880 g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン 60 g を容量 300 mL のガラスビーカーに仕込んだ。前記平均式(5)で示される分子鎖片末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式(6)で示される分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式(7)で示されるジメチルポリシロキサンが質量比 $5:2.5:2.5$ の組成で、粘度が $34,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が $59,600\text{ g/mol}$ のオルガノポリシロキサンの混合物を 40 g を加え、ホモキサーを用いて $2,000\text{ rpm}$ の回転数で混合した。次いで、エチレンオキサイド付加モル数 $=8$ モルのポリオキシエチレンアルキルエーテル(商品名:エマルゲン1108、花王(株)製) 9 g とエチレンオキサイド付加モル数 $=50$ モルのポリオキシエチレンアルキルエーテルの 60% 水溶液(商品名:エマルゲン1150S-60、花王(株)製) 2 g 、及び水 27 g を加え、ホモキサーを用いて $7,000\text{ rpm}$ の回転数で撹拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、 15 分間撹拌を継続した。次いで、 $2,000\text{ rpm}$ で撹拌しながら水 112 g を加えた。更に 1 L のガラスビーカーに移して、下記平均式(13)で示される粘度が $1,950,000\text{ mm}^2/\text{s}$ のジメチルポリシロキサンを 42% 含有するエマルジョン 5 g 、カルボキシメチルセルロースナトリウム(商品名:セロゲンF、第一工業製薬(株)製)の 2% 水溶液 745 g を加え、 $2,000\text{ rpm}$ で撹拌し、白色エマルジョンを得た。

調製したエマルジョンを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表1に示す。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

[実施例 7]

前記平均式(4)で示される粘度が $126\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が 880 g/mol の分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン 67.5 g を容量 300 mL のガラスビーカーに仕込んだ。前記平均式(8)で示される分子鎖片末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式(9)で示される分子鎖両末端にカルボキシ基を含有したオルガノポリシロキサン、前記平均式(10)で示されるジメチルポリシロキサンが質量比 $5:2.5:2.5$ の組成で、粘度が $60\text{ mm}^2/\text{s}$ 、カルボキシ当量が $1,440\text{ g/mol}$ のオルガノポリシロキサンの混合物 22.5 g を加えた。更に、下記平均式(14)で示される粘度が $55,100\text{ mm}^2/\text{s}$ 、アミノ基当量が $10,500\text{ g/mol}$ の分子側鎖にアミノ基を含有したオルガノポリシロキサン 10 g を加え、ホモキサーを用いて $2,000\text{ rpm}$ の回転数で混合した。次いで、エチレンオキサイド付加モル数 $=8$ モルのポリオキシエチレンアルキルエーテル(商品名:エマルゲン1108、花王(株)製) 9 g とエチレンオキサイド付加モル数 $=50$ モルのポリオキシエチレンアルキルエーテルの 60% 水溶液(商品名:エマルゲン1150S-60、花王(株)製) 2 g 、及び水 27 g を加え、ホモキサーを用いて $7,000\text{ rpm}$ の回転数で撹拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、 15 分間撹拌を継続した。次いで、 $2,000\text{ rpm}$ で撹拌しながら水 112 g を加え、更に

1 リットルのガラスビーカーに移して、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名：メトローズ 90SH100000、信越化学工業（株）製）の 2 % 水溶液 320 g 及び水 430 g を加え、2,000 rpm で攪拌し、白色エマルジョンを得た。

調製したエマルジョンを用いて、上記のブチルゴムへの密着性の評価及び離型性のテストを行った。結果を表 1 に示す。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

比較例 3 のカルボキシ基を含有しないメチルポリシロキサンのエマルジョンに対し、実施例 9 ~ 14 のカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンを含有するオルガノポリシロキサン混合物、及びカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサンのエマルジョン又はカルボキシ基を含有するオルガノポリシロキサン含有するオルガノポリシロキサン混合物のエマルジョンは、ブラダーライフが長いものであった。