

【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40,000~120,000 mm²/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15×10⁶~25×10⁸ mm²/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2,500~6,000のポリオルガノシロキサン及び平均重合度が800~1,600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 MPa·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、硬化性のシリコー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ー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ラン又は官能基結合オルガノジアルコキ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、及びアリール基、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ー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、シリコー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プ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プ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、タイヤプ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プラダーに対する密着量が増える。また、タイヤからタイヤプ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、タイヤプ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 $880\text{ g/m}\text{o l}$ 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 $59,600\text{ g/m}\text{o l}$ 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 $880\text{ g/m}\text{o l}$ 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 $27,200\text{ g/m}\text{o l}$ 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 $1,440\text{ g/m}\text{o l}$ 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 $27,200\text{ g/m}\text{o l}$ 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 $880\text{ g/m}\text{o l}$ 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 のガラスピーカーに仕込んだ。前記平均式(5)で示される分子鎖片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(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 $59,600\text{ g/m}\text{o l}$ のオルガノポリシロキサンの混合物 40 g を加え、ホモミキサーを用いて $2,000\text{ rpm}$ 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、ホモミキサーを用いて $7,000\text{ rpm}$ の回転数で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、15分間攪拌を継続した。次いで、 $2,000\text{ rpm}$ で攪拌しながら水 112 g を加え、更に1リットルのガラスピーカーに移して、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 $880\text{ g/m}\text{o l}$ 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 $27,200\text{ g/m}\text{o l}$ 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 のガラスピーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて $2,000\text{ rpm}$ 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、ホモミキサーを用いて $7,000\text{ rpm}$ の回転数で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、15分間攪拌を継続した。次いで、 $2,000\text{ rpm}$ で攪拌しながら水 112 g を加え、更に1リットルのガラスピーカーに移して、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 $880\text{ g/m}\text{o l}$ 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 のガラススピーカーに仕込んだ。前記平均式(5)で示される分子鎖片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(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 $59,600\text{ g/m}\text{o l}$ のオルガノポリシロキサンの混合物を 40 g を加え、ホモミキサーを用いて $2,000\text{ rpm}$ 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、ホモミキサーを用いて $7,000\text{ rpm}$ の回転数で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、15分間攪拌を継続した。次いで、 $2,000\text{ rpm}$ で攪拌しながら水 112 g を加えた。更に1リットルのガラススピーカーに移して、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 $880\text{ g/m}\text{o l}$ 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 のガラススピーカーに仕込んだ。前記平均式(8)で示される分子鎖片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(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 $1,440\text{ g/m}\text{o l}$ 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 $10,500\text{ g/m}\text{o l}$ 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、ホモミキサーを用いて $2,000\text{ rpm}$ 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、ホモミキサーを用いて $7,000\text{ rpm}$ の回転数で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められた。更に、15分間攪拌を継続した。次いで、 $2,000\text{ rpm}$ で攪拌しながら水 112 g を加え、更に

1リットルのガラスピーカーに移して、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320g及び水430gを加え、2,000rpm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、プラダーライフが長いものであった。