

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4587278号
(P4587278)

(45) 発行日 平成22年11月24日 (2010.11.24)

(24) 登録日 平成22年9月17日 (2010.9.17)

(51) Int. Cl.	F I
C08J 3/22 (2006.01)	C08J 3/22 C E Q
C08K 3/04 (2006.01)	C08K 3/04
C08K 5/541 (2006.01)	C08K 5/541
C08L 21/00 (2006.01)	C08L 21/00

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-136695 (P2004-136695)	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成16年4月30日 (2004.4.30)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公開番号	特開2004-339507 (P2004-339507A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公開日	平成16年12月2日 (2004.12.2)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
審査請求日	平成19年3月22日 (2007.3.22)		ウザー シュトラーセ 1-11
(31) 優先権主張番号	03010018.4		Rellinghauser Stras
(32) 優先日	平成15年5月2日 (2003.5.2)		se 1-11, D-45128 Es
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		sen, Germany
		(73) 特許権者	504173242
			エヴァーモア トレーディング コーポレ
			ーション
			台湾 タイペイ チャン-アン ウエスト
			ロード 11 エフ-3-ナンバー 1
			06

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノシランマスターバッチ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) ゴム 2 ~ 20 質量部、
 (b) フィラー 0 ~ 60 質量部、
 (c) オルガノシラン 5 ~ 55 質量部および
 (d) 分散剤 0.5 ~ 5 質量部

からなるオルガノシランマスターバッチ。

【請求項 2】

- (a) ゴム 2 ~ 9 質量部、
 (b) フィラー 30 ~ 60 質量部、
 (c) オルガノシラン 15 ~ 55 質量部および
 (d) 分散剤 0.5 ~ 5 質量部

からなる請求項 1 記載のオルガノシランマスターバッチ。

【請求項 3】

- (a) ゴム 2 ~ 5 質量部、
 (b) フィラー 40 ~ 55 質量部、
 (c) オルガノシラン 45 ~ 55 質量部および
 (d) 分散剤 0.5 ~ 1.5 質量部

からなる請求項 1 又は 2 記載のオルガノシランマスターバッチ。

【請求項 4】

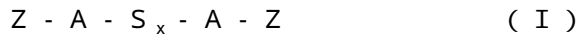
ゴムが E - S B R または S - S B R である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のオルガノシランマスターバッチ。

【請求項 5】

フィラーがカーボンブラックである、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のオルガノシランマスターバッチ。

【請求項 6】

オルガノシランが式 I



[式中、

x は 1 ~ 12 の数値を表し、

Z は $SiX^1X^2X^3$ を表し、

X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ相互に独立して

水素 (- H)、

ハロゲンまたはヒドロキシ (- OH)、

アルキル置換基、

アルケニル酸置換基、

炭素原子 1 ~ 6 個を有する直鎖または分枝鎖炭化水素鎖、

炭素原子 5 ~ 12 個を有するシクロアルキル基、

ベンジル基またはハロゲン置換またはアルキル置換フェニル基、

炭素原子 1 ~ 6 個を有する直鎖または分枝鎖炭化水素鎖を有するアルコキシ基、

炭素原子 5 ~ 12 個を有するシクロアルコキシ基、

ハロゲン置換またはアルキル置換フェノキシ基またはベンジロキシ基、

を表し、

A は炭素原子 1 ~ 16 個を有する分枝または非分枝の、飽和または不飽和、脂肪族、芳香族または混合した脂肪族 / 芳香族の二価の炭化水素基を表す] のオルガノシランまたは式 II



[式中、

Z および A は式 (I) におけると同じ意味を有し、かつ

Y は SH、SCN、S - C (O) - X^1 、炭素原子 1 ~ 18 個を有する直鎖のまたは分枝鎖のまたは環式のアルキル、

炭素原子 1 ~ 5 個を有するアルコキシ、

ハロゲン、ヒドロキシ、ニトリル、($C_1 \sim C_4$) ハロアルキル、- NO₂、($C_1 \sim C_8$)

チオアルキル、- NH₂、- NHR¹、- NR¹R²、アルケニル、アリル、ビニル、アリー

ルまたは ($C_7 \sim C_{16}$) アラルキルを表す] のオルガノシランの群の 1 つである、請求項

1 から 3 までのいずれか 1 項記載のオルガノシランマスターバッチ。

【請求項 7】

オルガノシランが

3, 3' - ビス (トリメトキシシリルプロピル) ジスルフィド、

3, 3' - ビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、

3, 3' - ビス (トリメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、

2, 2' - ビス (トリエトキシシリルエチル) テトラスルフィド、

3, 3' - ビス (トリメトキシシリルプロピル) トリスルフィド、

3, 3' - ビス (トリエトキシシリルプロピル) トリスルフィド、

3, 3' - ビス (トリメトキシシリルプロピル) ヘキサスルフィド、

2, 2' - ビス (メトキシジエトキシシリルエチル) テトラスルフィド、

2, 2' - ビス (トリプロポキシシリルエチル) ペンタスルフィド、

ビス (トリメトキシシリルメチル) テトラスルフィド、

2, 2' - ビス (メチルジメトキシシリルエチル) トリスルフィド、

2, 2' - ビス (メチルエトキシプロポキシシリルエチル) テトラスルフィド、

5, 5' - ビス(ジメトキシメチルシリルペンチル)トリスルフィド、
 3, 3' - ビス(トリメトキシシリル - 2 - メトキシプロピル)テトラスルフィド、
 5, 5' - ビス(トリエトキシシリルペンチル)テトラスルフィド、
 4, 4' - ビス(トリエトキシシリルブチル)テトラスルフィド、
 3, 3' - ビス(ジエトキシメチルシリルプロピル)トリスルフィド、
 ビス(トリエトキシシリルメチル)テトラスルフィド、
 3, 3' - ビス(ジメチルエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
 3, 3' - ビス(ジメチルメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
 3, 3' - ビス(ジメチルエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
 3, 3' - ビス(ジメチルメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
 3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 3, 3' - ビス(ドデカニルジエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
 3, 3' - ビス(ジドデカニルエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
 3, 3' - ビス(ヘキサデカニルジエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
 3, 3' - ビス(ジヘキサデカニルエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
 3, 3' - ビス(ドデカニルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
 3, 3' - ビス(ジドデカニルエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
 3, 3' - ビス(ヘキサデカニルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
 3, 3' - ビス(ジヘキサデカニルエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルチオオクトエート、
 3 - トリメトキシシリル - 1 - プロピルチオオクトエート、
 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルチオヘキサノエート、
 3 - トリメトキシシリル - 1 - プロピルチオヘキサノエート、
 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルチオベンゾエート、
 3 - トリメトキシシリル - 1 - プロピルチオベンゾエートまたは
 3 - チオシアナトプロピルトリエトキシシラン
 である、請求項 6 記載のオルガノシランマスターバッチ。

10

20

【請求項 8】

ゴム、フィラー、オルガノシランおよび分散剤をバンバリーまたはニーダ中で混合し、
 押出成形し、切片に切断することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載
 のオルガノシランマスターバッチの製法。

30

【請求項 9】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のオルガノシランマスターバッチを含有するこ
 とを特徴とするゴム混合物。

【請求項 10】

成形品、空気タイヤ、タイヤトレッド、ケーブル被覆、フレキシブルチューブ、伝動ベ
 ルト、コンベヤーベルト、ローラー塗装、タイヤ、靴底、ウォッシャおよび制動要素のた
 めの請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のオルガノシランマスターバッチの使用。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明はオルガノシランマスターバッチ、その製法およびそのゴム混合物中への使用に
 関する。

【背景技術】

【0002】

1 種以上のオルガノシラン 30 ~ 60 質量%およびカーボンブラック 70 ~ 40 質量%
 からなるか、または実質的にこれらからなるオルガノシラン組成物は公知である(US 4
 128438)。

【0003】

50

公知オルガノシラン組成物の欠点は、輸送の場合の顆粒の高いビード摩耗およびゴムコンパウンド中への困難な配合である。

【 0 0 0 4 】

未加硫のエラストマー組成物は多工程法で製造されることは公知であり、この多工程法は多工程法の早い段階の工程において変性カーボンブラックから選択された微粒子状のフィラーおよび硫黄架橋剤を硫黄架橋性の炭化水素エラストマー中に分散させて実質上未加硫のエラストマーを製造し、実質上の未加硫のエラストマーマスターバッチを製造し、この際この硫黄架橋剤は炭化水素エラストマーを架橋するために効果的な硫黄および硫黄ドナーからなり、次いで実質的に未加硫のエラストマー組成物を多工程の引き続く、少なくとも1つのマスターバッチの機械的処理からなる工程で製造する (U S 5 9 1 6 9 5 6)

10

【 0 0 0 5 】

公知のエラストマー組成物の欠点は高いゴム含量であり、この高いゴム含量はマスターバッチと最終生成物中のゴムが異なる場合には、コンパウンドを制限するものである。

【特許文献1】 U S 4 1 2 8 4 3 8

【特許文献2】 U S 5 9 1 6 9 5 6

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、輸送の際にも低いビード摩耗、ゴムコンパウンド中での良好な分散および低いゴム含量を有する新規オルガノシランマスターバッチを開発することである。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明は

(a) ゴム 2 ~ 2 0 質量部、有利に 2 ~ 9 質量部、特に有利に 2 ~ 5 質量部、

(b) フィラー 0 ~ 6 0 質量部、有利に 3 0 ~ 6 0 質量部、特に有利に 4 0 ~ 5 5 質量部、

(c) オルガノシラン 5 ~ 5 5 質量部、有利に 1 5 ~ 5 5 質量部、特に有利に 4 5 ~ 5 5 質量部、および

30

(d) 分散剤 0 ~ 1 0 質量部、有利に 0 . 5 ~ 5 質量部、特に有利に 0 . 5 ~ 1 . 5 質量部、

からなるオルガノシランマスターバッチを提供する。

【 0 0 0 8 】

ゴムは天然のゴム (N R)、ポリブタジエン (P B)、ポリイソブレン (I R)、イソブチレン/イソブレンコポリマー (I I R)、アクリロニトリル含量 5 ~ 6 0、有利に 1 0 ~ 5 0 質量%のブタジエン/アクリロニトリルコポリマー (N B R)、エチレン/プロピレン/ジエンコポリマー (E P D M)、スチレン/ブタジエンコポリマー (E - S B R または S - S B R) およびこれらのゴムの混合物であってよい。合成ゴムは、例えば、 W . Hofmann, Kautschuktechnologie [Rubber Technology], Genter Verlag, Stuttgart 19 80に記載されている。

40

【 0 0 0 9 】

フィラーはカーボンブラックからなっていてよい。カーボンブラックは A S T Mカーボンブラック、フレイムブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラックまたはガスブラック、ゴムまたは顔料ブラックまたはカーボンブラック混合物、有利に：

【 0 0 1 0 】

【化 1】

CORAX N 121, CORAX N 110, CORAX N 242, CORAX N 234, CORAX N 220, CORAX N 375, CORAX N 356, CORAX 347, CORAX N 339, CORAX N 332, CORAX N 330, CORAX N 326, CORAX N 550, CORAX N 539, CORAX N 683, CORAX N 660, CORAX N 774, CORAX N 765, CORAX N 650, CORAX N 762, DUREX 0, CORAX 3, CORAX 4, CORAX 9, CORAX P, PRINTEX P, CORAX S 315, CK 3, CORAX XE-1, PRINTEX L, PRINTEX L 6, CORAX L 29, PRINTEX XE2, FARBRUSS FW 200, FARBRUSS FW 2, FARBRUSS FW 2 V, FARBRUSS FW 1, FARBRUSS FW 18, SPEZIALRUSS 6, FARBRUSS S 170, FARBRUSS S 160, SPEZIALRUSS 5, SPEZIALRUSS 4, SPEZIALRUSS 4A, PRINTEX 150 T, PRINTEX U, PRINTEX V, PRINTEX 140 U, PRINTEX 140 V, PRINTEX 95, PRINTEX 90, PRINTEX 85, PRINTEX 80, PRINTEX 75, SPECIALRU.beta. 550, PRINTEX 55, PRINTEX 45, PRINTEX 40, PRINTEX 60, PRINTEX XE 2, PRINTEX L 6, PRINTEX L, PRINTEX 300, PRINTEX 30, PRINTEX 3, SPEZIALRUSS 350, PRINTEX 35, SPEZIALRUSS 250, PRINTEX 25, PRINTEX 200, PRINTEX A, SPEZIALRUSS 100, PRINTEX G, FLAMMRUSS 101,

10

20

であり、これらは全て Degussa AG により製造されており、“Information für die Gummiindustrie” (“Information for the Rubber Industry”)、Degussa AG、PT 39 - 4 - 05 - 1287 Ha および “Pigment Blacks”、Degussa AG、PT 80 - 0 - 11 - 1086 Ha に記載されている。カーボンブラックは場合によりヘテロ原子、例えば Si を含有していてもよい。

【0011】

30

フィラーはガラスファイバーおよびガラスファイバー製品（マット、ストランド）またはマイクロサイズのガラス球からなってもよい。

【0012】

オルガノシランは、式 I



[式中、

x は 1 ~ 12、有利に 1 ~ 8、特に有利に 2 ~ 6 の数値を表し、

Z は Si X¹ X² X³ を表し、

X¹、X²、X³ はそれぞれ相互に独立して

水素（-H）、

40

ハロゲンまたはヒドロキシ（-OH）、

アルキル置換基、有利にメチルまたはエチル、

アルケニル酸置換基、例えばアセトキシ R - (C=O)O - または置換アルキルまたはアルケニル酸置換基、例えばオキシマト R¹₂ C=NO - 、

炭素原子 1 ~ 6 個を有する直鎖または分枝鎖炭化水素鎖、

炭素原子 5 ~ 12 個を有するシクロアルキル基、

ベンジル基またはハロゲン置換またはアルキル置換フェニル基、

炭素原子 1 ~ 6 個を有する直鎖または分枝鎖炭化水素鎖を有するアルコキシ基、有利に (C₁ ~ C₄) または (C₁₂ ~ C₁₆) アルコキシ、特に有利にメトキシまたはエトキシ

50

炭素原子 5 ~ 12 個有するシクロアルコキシ基、
ハロゲン置換またはアルキル置換フェノキシ基またはベンジルオキシ基、
を表し、

A は炭素原子 1 ~ 16 個、有利に 1 ~ 4 個を有する分枝または非分枝の、飽和または不飽和、脂肪族、芳香族または混合した脂肪族 / 芳香族の二価の炭化水素基を表す] のオルガノシランからなっていてよい。

【 0 0 1 3 】

次の化合物は、例えば一般式 I を有するオルガノシランとして使用することができる：

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】

10

[(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₂, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₃,
[(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₄, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₅, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₆,
[(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₇, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₈, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₉,
[(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₀, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₁, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₂,
[(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₂, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₃,
[(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₄, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₅, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₆,
[(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₇, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₈, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₉,
[(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₀, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₁, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₂,
[(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₂,
[(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₃, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₄,
[(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₅, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₆,
[(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₇, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₈,
[(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₉, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₀,
[(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₁ または [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₂。

20

【 0 0 1 5 】

オルガノシランは式 I I

Z - A - Y

(I I)

30

[式中、

Z および A は式 (I) におけると同じ意味を有し、かつ

Y は SH、SCN、S - C(O) - X¹、炭素原子 1 ~ 18 個を有する直鎖のまたは分枝鎖のまたは環式のアルキル、例えばメチル、エチル、n - プロピル、n - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、イソプロピルまたは t - ブチル、

炭素原子 1 ~ 5 個を有するアルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、イソプロポキシ、イソブトキシまたはペントキシ、

ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素または沃素、ヒドロキシ、ニトリル、(C₁ ~ C₄) ハロアルキル、-NO₂、(C₁ ~ C₈) チオアルキル、-NH₂、-NHR¹、-NR¹R²、アルケニル、アリル、ビニル、アリールまたは(C₇ ~ C₁₆) アラルキルを表す] のオルガノシランからなっていてよい。

40

【 0 0 1 6 】

次の化合物を、例えば一般式 (I I) を有するオルガノシランとして使用することができる：

【 0 0 1 7 】

【化 3】

$(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-H}$, $(\text{MeO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-H}$, $(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_8\text{-H}$,
 $(\text{MeO})_3\text{-Si-(CH}_2)_8\text{-H}$, $(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_{16}\text{-H}$, $(\text{MeO})_3\text{-Si-(CH}_2)_{16}\text{-H}$,
 $(\text{Me})_3\text{Si-(OMe)}$, $((\text{Et})_3\text{Si-(OMe)})$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Si-(OMe)}$,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-(OMe)}$, $(\text{Me})_3\text{Si-(OEt)}$, $((\text{Et})_3\text{Si-(OEt)})$,
 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Si-(OEt)}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-(OEt)}$, $(\text{Me})_3\text{Si-(OC}_3\text{H}_7)$,
 $((\text{Et})_3\text{Si-(OC}_3\text{H}_7))$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Si-(OC}_3\text{H}_7)$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-(OC}_3\text{H}_7)$,
 $(\text{Me})_3\text{SiCl}$, $((\text{Et})_3\text{SiCl})$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$, $\text{Cl}_3\text{-Si-CH}_2\text{-}$
 CH=CH_2 , $(\text{MeO})_3\text{-Si-CH}_2\text{-CH=CH}_2$, $(\text{EtO})_3\text{-Si-CH}_2\text{-CH=CH}_2$, $\text{Cl}_3\text{-Si-}$
 CH=CH_2 , $(\text{MeO})_3\text{-Si-CH=CH}_2$, $(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$ または $(\text{EtO})_3\text{-Si-}$
 CH=CH_2 。

10

【 0 0 1 8 】

本発明において使用することのできるオルガノシランの例は、

- 3, 3 - ビス(トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 3, 3 - ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3 - ビス(トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 2, 2 - ビス(トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、
- 3, 3 - ビス(トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、
- 3, 3 - ビス(トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、
- 3, 3 - ビス(トリメトキシシリルプロピル)ヘキサスルフィド、
- 2, 2 - ビス(メトキシジエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、
- 2, 2 - ビス(トリプロポキシシリルエチル)ペンタスルフィド、
- ビス(トリメトキシシリルメチル)テトラスルフィド、
- 2, 2 - ビス(メチルジメトキシシリルエチル)トリスルフィド、
- 2, 2 - ビス(メチルエトキシプロポキシシリルエチル)テトラスルフィド、
- 5, 5 - ビス(ジメトキシメチルシリルペンチル)トリスルフィド、
- 3, 3 - ビス(トリメトキシシリル - 2 - メトキシプロピル)テトラスルフィド、
- 5, 5 - ビス(トリエトキシシリルペンチル)テトラスルフィド、
- 4, 4 - ビス(トリエトキシシリルブチル)テトラスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ジエトキシメチルシリルプロピル)トリスルフィド、
- ビス(トリエトキシシリルメチル)テトラスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ジメチルエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ジメチルメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ジメチルエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ジメチルメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
- 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
- 3, 3 - ビス(ドデカニルジエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ジドデカニルエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ヘキサデカニルジエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ジヘキサデカニルエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ドデカニルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ジドデカニルエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ヘキサデカニルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 3, 3 - ビス(ジヘキサデカニルエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルチオオクトエート、
- 3 - トリメトキシシリル - 1 - プロピルチオオクトエート、

20

30

40

50

3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルチオヘキサノエート、
 3 - トリメトキシシリル - 1 - プロピルチオヘキサノエート、
 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルチオベンゾエート、
 3 - トリメトキシシリル - 1 - プロピルチオベンゾエートまたは
 3 - チオシアナトプロピルトリエトキシシラン
 を含む。

【0019】

オルガノシランはSi 69、Si 108、Si 116、Si 118、Si 203、
 Si 208、Si 230、Si 264、Si 75またはSi 266からなっており、
 これらは全てDegussa AGにより製造される。

10

【0020】

オルガノシランはオルガノシランの混合物であってもよい。

【0021】

分散剤は、ゴム産業において使用される全てのそのような添加物であってよく、有利に
 Struktol WB 16またはStruktol WB 212であり、これらは全てSc
 hill & Seilacher AG, Moorfleeter Strasse 28, 22113 Hamburg, Germanyにより製造さ
 れる。

【0022】

オルガノシランマスターバッチはシリコンオイルからなっているもよい。

【0023】

オルガノシランマスターバッチは

(a) ゴム 2 ~ 20 質量部、有利に 2 ~ 9 質量部、特に有利に 2 ~ 5 質量
 部、
 (b) フィラー 0 ~ 60 質量部、有利に 30 ~ 60 質量部、特に有利に 40 ~
 55 質量部、
 (c) オルガノシラン 5 ~ 55 質量部、有利に 15 ~ 55 質量部、特に有利に 45 ~
 55 質量部、および
 (d) 分散剤 0 ~ 10 質量部、有利に 0.5 ~ 5 質量部、特に有利に 0.5 ~
 1.5 質量部、
 からなっているもよい。

20

30

【0024】

本発明は、ゴム、フィラー、オルガノシランおよび分散剤をバンバリーまたはニーダ中
 で混合し、押出成形し、切片に切断することを特徴とする、本発明によるオルガノシラン
 マスターバッチの製法も提供する。

【0025】

切片をコンベヤーシステム上で冷却してもよい。

【0026】

バンバリーまたはニーダ中での混合を20 ~ 100、有利に60 ~ 80の温度で実
 施することができる。この混合時間は1 ~ 20分間、有利に5 ~ 15分間であってよい。

【0027】

押出成形を慣用の押出装置中で実施することができる。

40

【0028】

本発明は、本発明によるオルガノシランマスターバッチ含有することを特徴とするゴム
 混合物も提供する。

【0029】

本発明によるオルガノシランマスターバッチは使用するゴムの量に対して0.1 ~ 20
 質量%の量で使用することができる。

【0030】

本発明によるゴムコンパウンドは成形品を製造するために、例えば、空気タイヤ、タイ
 ヤトレッド、ケーブル被覆、フレキシブルチューブ、伝動ベルト、コンベヤーベルト、ロ

50

ーラー塗布、タイヤ、靴底、ウォッシャーおよび制動要素を製造するために使用することができる。

【 0 0 3 1 】

本発明によるオルガノシランマスターバッチは輸送の際のビード摩耗が低く、ゴム中への分散が良好であり、かつゴム含量が非常に低い、という利点を有する。

【実施例】

【 0 0 3 2 】

例 1

オルガノシランマスターバッチ

E - S B R 4 k g、N 3 3 0 4 5 k g、S i 6 9 5 0 k g および S t r u k t 10
o l W B 2 1 2 1 k g を体積 7 5 l のバンバリー中に秤量する。全ての成分を 8 0
未満の温度で 1 0 分間混合する。

【 0 0 3 3 】

その後、オルガノシランマスターバッチを慣用の押出成形機中で 8 0 未満の温度で押
出成形する。

【 0 0 3 4 】

押出成形したオルガノシランマスターバッチを約 0 . 5 c m の切片に切断し、次いでコ
ンベヤー装置上で冷却する。

【 0 0 3 5 】

オルガノシランマスターバッチは微細含有物を X 5 0 - S (約 1 5 %) と異なり有さな 20
い。

【 0 0 3 6 】

例 2

例 1 のオルガノシランマスターバッチを N R ラジアルトラクトレッドコンパウンドに
おいて試験した。単位 p h r とはここでは使用したゴムの 1 0 0 部に対する質量部を意味
する。ゴムコンパウンドのために使用した組成は以下の第 1 表に記載する。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

第 1 表

成分	コンパウンド 1 (参照)	コンパウンド 2	コンパウンド 3 (参照)
STR 5L (ML1+4=70)	100	100	100
Corax N115	20	20	20
Ultrasil 7000 GR	30	30	30
例 1	0	9	0
X 50-S	0	0	9
ZnO RS	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2
Antilux 654	1	1	1
Vulkanox 4020	1.5	1.5	1.5
Vulkanox HS/LG	1	1	1
アロマ系オイル #2	3	3	3
Vulkacit NZ/EG	1.3	1.3	1.3
Vulkacit D	0.8	0.8	0.8
硫黄	1.5	1.5	1.5

ポリマーSTR 5L (ML1+4=70) はムーニー粘度70 MUを有する天然ゴムである。

Corax N115はDegussa AGからのASTMカーボンブラックである。Ultrasil 7000 GRは、Degussa AGからのBET表面積175 m²/gを有する易分散性の沈降シリカである。

製品X 50-SはDegussa AGからの、Si 69 (ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン)とHAFカーボンブラックからの1:1混合物である。Antilux 654はRheinChemieからの抗酸化剤であり、Vulkanox 4020 (6PPD)はBayer AGからの抗オゾン剤効果を有する抗酸化剤であり、Vulkanox HS/LG (TMQ)はBayer AGからの抗オゾン剤効果を有さない抗酸化剤である。Vulkacit NZ/EGおよびVulkacit Dは

Bayer AGからの加硫促進剤である。

【0038】

ゴム混合物を第2表記載した混合説明に従って、密閉式ミキサーで製造する。

【0039】

【表2】

第2表

工程1		
設定		
混合装置	Werner & Pfleiderer GK1.5N	10
速度	75 rpm	
プランジャー圧	5.5 バール	
空体積	1.45 l	
充填量		
流れ温度	80°C	
混合操作		
0 ~ 1 分	ポリマー	20
1 ~ 2.5 分	3/4 N115/Ultrasil 7000 GR, X 50-S, ZnO RS, ステアリン酸, Antilux 654, Vulkanox 4020, Vulkanox HS/LG	
2.5 ~ 4.5 分	1/4 N115/Ultrasil 7000 GR, アロマ系オイル #2	
4 分	クリーン(clean)	
5 分	混合およびダンプ(Mix & Dump)	
バッチ温度	150-160°C	
貯蔵	室温で4時間	
工程2		
設定		
混合装置	工程1と同じ、但し	30
速度	30 rpm	
充填量		
流れ温度	50°C	
混合操作		
0 ~ 2 分	工程1のバッチ, Vulkacit NZ/EG, Vulkacit D, 硫黄	40
2 分	実験室用ロールミル上への搬送および表皮形成、 (直径 200 mm, 長さ 450 mm, 流れ温度 50°C)	
	均質化: 左3*、右3*カットおよび折畳みおよび 広いロール間隙(1mm)のために3*裏返し(turn over) および狭いロール間隙(3.5mm)のために3*裏返し、 ロールシートを引き伸ばす(draw out)。	
バッチ温度	< 120 °C	

【0040】

ゴムのテスト法を第3表にまとめる。

【0041】

【表 3】

第 3 表

物理的テスト	スタンダード／コンディション
MS 1+4, 第2工程 MS 1+4 (100°C) MS t5, MS t35 (121°C)	DIN 53523
バルカメーターテスト, ODR 150°C, 60 分 ML, MH (dNm) t10%, t90%, t95% (分)	ASTM D 2084
環上での引張り試験, 23°C	DIN 53504
引張り強さ (MPa) モジュラス (MPa) 破断伸び (%)	
シェア硬度 A, 23°C (SH)	DIN 53 505
ダイ C 引裂強さ (Die C Tear)	ASTM D624
ズボン引裂強さ (Trouser Tear)	DIN 53507
DIN 摩耗 (mm ³), 負荷 10 N	DIN 53 516
比重	ASTM D297
分散トポグラフィー (%)	ISO/DIS 11345

10

20

【 0 0 4 2 】

第 4 a 表および 4 b 表はゴムのテスト結果を示す。

【 0 0 4 3 】

【表 4】

第 4 a 表

		コンパウンド 1 (参照)	コンパウンド 2	コンパウンド 3 (参照)
ODR / 150°C, 60 分				
ML	(dNm)	8.8	8.0	7.8
MH	(dNm)	39.2	48.3	49.4
MH - ML	(dNm)	30.4	40.4	41.6
t10%	(分)	4.4	4.1	3.9
t90%	(分)	8.4	12.8	12.1
t95%	(分)	9.5	17.5	16.6
t90% - t10%	(分)	4.0	8.7	8.2
△一二一値				
MS 1+4 (100°C)	(MU)	58	59	59
MS t5 (121°C)	(分)	28	20	19
MS t35 (121°C)	(分)	36	26	24

10

20

30

【 0 0 4 4 】

【表 5】

第 4 b 表

		コンパウンド 1 (参照)	コンパウンド 2	コンパウンド 3 (参照)
ダンベル (DUMBBELL)		12'	25'	要求なし
引張り強さ	(MPa)	24.6	22.4	24.5
100% モジュラス	(MPa)	1.6	2.9	3.2
200% モジュラス	(MPa)	3.3	7.5	8.2
300% モジュラス	(MPa)	6.4	13.7	14.6
伸び	(%)	620	430	450
ダイ C 引裂き強さ	(N/mm)	96	135	115
ズボン引裂き強さ	(N/mm)	34	24	26
弾性反撥	(%)	51	51	50
ショア硬度 A		62	68	70
DIN 摩耗	(mm ³)	166	119	112
比重		1.121	1.135	1.136
トポグラフィー	(%)	2.83	2.77	2.32

【 0 0 4 5 】

比較は典型的な NR トラックトレッドコンパウンド中にシランを含有するトラックトレッドコンパウンドとシランを含有しないトラックトレッドコンパウンドとの間で行った (第 4 a / 4 b 表)。コンパウンド 2 は本発明により製造されたオルガノシランマスターバッチ (例 1) を 9 p h r 含有する。コンパウンド 3 は、Si 69 50 % および H A F カーボンブラック 50 % の混合物である X 50 - S を含有する。特性 (コンパウンド 2) において見られるように、本発明によるオルガノシランマスターバッチの使用は、参照コンパウンド 1 に比べてモジュラス、耐摩耗性、熱発生を改善し、分散の問題も有さない。この改善は X 50 - S (コンパウンド 3) を使用するものと比較可能である。

フロントページの続き

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(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

(72)発明者 ル・リャン ウー

台湾 タイペイ シン シェン エス ロード セクター 1 レーン 165 ナンバー 7
フォースフロア

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 国際公開第02/059193(WO, A1)

特開平10-279731(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J

C08L