(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6471180号
(P6471180)

(45)発行日　平成31年2月13日(2019.2.13)　(24)登録日　平成31年1月25日(2019.1.25)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 21/00	(2006.01)	C08L	21/00
C08L 9/00	(2006.01)	C08L	9/00
C08L 9/06	(2006.01)	C08L	9/06
C08K 3/04	(2006.01)	C08K	3/04
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36

請求項の数 14　(全 20 頁)　最終頁に続く

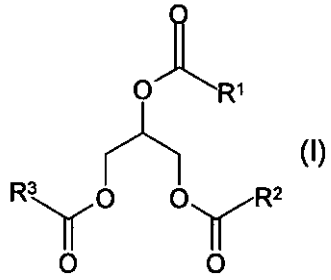
(21)出願番号　特願2016-571124 (P2016-571124)
(86)(22)出願日　平成27年6月2日(2015.6.2)
(65)公表番号　特表2017-518418 (P2017-518418A)
(43)公表日　平成29年7月6日(2017.7.6)
(86)国際出願番号　PCT/EP2015/062294
(87)国際公開番号　WO2015/185571
(87)国際公開日　平成27年12月10日(2015.12.10)
審査請求日　平成28年12月2日(2016.12.2)
(31)優先権主張番号　14170950.1
(32)優先日　平成26年6月3日(2014.6.3)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　505422707
ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベーハー
ドイツ・５０５６９・ケルン・ケネディプラッツ・１
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉
(74)代理人　100133400
弁理士　阿部　達彦
(72)発明者　ウルリヒ・フェルトヒューズ
ドイツ・５１４６５・ベルギッシュ－グラートバッハ・ザウアーブルッヒシュトラーセ・１８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】グリセロールの短鎖アルキルエステルを含むジフェニルグアニジンフリーのゴム混合物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
実質的にジフェニルグアニジンを含まないゴム混合物であって、少なくとも
－　ＮＲ、ＳＢＲ、ＢＲ、ＩＲ、ＳＩＢＲ、ＩＩＲ、ＥＮＲ、およびＥＰＤＭ、好ましくはＮＲ、ＳＢＲ、ＢＲ、ＩＩＲ、およびＥＰＤＭ、特に好ましくはＮＲ、ＢＲ、およびＳＢＲからなる群から選択される非極性ゴム、
－　シリカベースの充填剤および／またはカーボンブラック、
－　式（Ｉ）
【化１】



(I)

（式中、

R^1、R^2、R^3は、相互に独立して、水素または直鎖状のC_1～C_4－アルキル残基もしくは分岐状のC_3～C_4－アルキル残基、好ましくはメチル残基であり、但し、R^1、R^2、R^3は、同時に水素を示すものではない）
で表されるグリセロールの短鎖アルキルエステル、
－　加硫戻り防止剤としての１，６－ビス（Ｎ，Ｎ－ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン（ＣＡＳ　Ｎｏ．：１５１９００－４４－６）
を含むゴム混合物。

【請求項２】
０．１～１５ｐｈｒ、好ましくは０．１～２ｐｈｒ、特に好ましくは０．２～１ｐｈｒの１，６－ビス（Ｎ，Ｎ－ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン（ＣＡＳ　Ｎｏ．：１５１９００－４４－６）を含むことを特徴とする、請求項１に記載のゴム混合物。

【請求項３】
ＮＲ、ＳＢＲ、ＢＲ、ＩＲ、ＳＩＢＲ、ＩＩＲ、ＥＮＲ、およびＥＰＤＭからなる群から、好ましくはＮＲ、ＳＢＲ、ＢＲ、ＩＩＲ、およびＥＰＤＭからなる群から、特に好ましくはＮＲ、ＢＲ、およびＳＢＲからなる群から選択される非極性ゴムの合計含量が、少なくとも５０ｐｈｒ、好ましくは少なくとも６０ｐｈｒ、特に好ましくは少なくとも７０ｐｈｒであることを特徴とする、請求項１または２に記載のゴム混合物。

【請求項４】
極性ゴムを含み、ＮＢＲ、ＨＮＢＲ、ＨＸＮＢＲ、およびＸＮＢＲの含量が、好ましくはそれぞれの場合において１０ｐｈｒ未満、特に好ましくはそれぞれの場合において１．０ｐｈｒ未満、より好ましくはそれぞれの場合において０．１ｐｈｒ未満、最も好ましくはそれぞれの場合において０．０１ｐｈｒ未満であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載のゴム混合物。

【請求項５】
少なくとも１種の架橋剤、好ましくは少なくとも１種のペルオキシド系または硫黄ベースの架橋剤、特に好ましくは、硫黄、ジモルホリルジスルフィド（ＤＴＤＭ）、２－モルホリノジチオベンゾチアゾール（ＭＢＳＳ）、カプロラクタムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（ＤＰＴＴ）、テトラメチルチウラムジスルフィド（ＴＭＴＤ）、およびテトラベンジルチウラムジスルフィド（ＴＢｚＴＤ）を含む群からの少なくとも１種の架橋剤、極めて特に好ましくはＴＢｚＴＤを含むことを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載のゴム混合物。

【請求項６】
前記式（Ｉ）の化合物の含量が、０．１～４０ｐｈｒ、好ましくは０．２～２０ｐｈｒ、特に好ましくは０．５～１５ｐｈｒ、極めて特に好ましくは１～１２ｐｈｒ、より好ましくは２～１０ｐｈｒ、最も好ましくは３～８ｐｈｒであることを特徴とする、請求項１～５のいずれか一項に記載のゴム混合物。

【請求項７】
５０～１００ｐｈｒのシリカベースの充填剤、および０．２～１２ｐｈｒの有機シラン、好ましくは硫黄含有有機シラン、特に好ましくはアルコキシシリル基を含む硫黄含有有機シラン、極めて特に好ましくはトリアルコキシシリル基を含む硫黄含有有機シランを含むことを特徴とする、請求項１～６のいずれか一項に記載のゴム混合物。

【請求項８】
前記式（Ｉ）の前記化合物が、キャリヤー、好ましくは天然および合成ケイ酸塩、特に中性、酸性もしくは塩基性のシリカ、酸化アルミニウム、カーボンブラック、および酸化亜鉛を含む群から選択されるキャリヤー上への吸収および／または吸着後に使用されることを特徴とする、請求項１～７のいずれか一項に記載のゴム混合物。

【請求項９】
セルロースおよび／またはセルロース誘導体の含量が、１ｐｈｒ以下、好ましくは０．５ｐｈｒ未満、特に好ましくは０．１ｐｈｒ未満、最も好ましくは０ｐｈｒであることを特徴とする、請求項１～８のいずれか一項に記載のゴム混合物。

【請求項１０】
請求項１～９のいずれか一項に規定のゴム混合物を製造するためのプロセスにおいて、請求項１に規定の少なくとも１種のゴム、１種のシリカベースの充填剤および／またはカーボンブラック、ならびに式（Ｉ）で表されるグリセロールの短鎖アルキルエステルが、好ましくは４０～２００℃、特に好ましくは８０～１５０℃の温度で相互に混合されることを特徴とする、プロセス。
【請求項１１】
ゴム加硫物を製造するためのプロセスにおいて、請求項１～９のいずれか一項に規定のゴム混合物が、好ましくは１００～２５０℃の温度で加硫され、特に好ましくは１３０～１８０℃の温度で加硫されることを特徴とする、プロセス。
【請求項１２】
請求項１～９のいずれか一項に規定のゴム混合物を加硫させることによって得ることが可能な加硫物。
【請求項１３】
請求項１２に規定の１種または複数のゴム加硫物を含むゴム製品、好ましくはタイヤ。
【請求項１４】
請求項１～９のいずれか一項に規定のゴム混合物、請求項１２に規定の加硫物、または請求項１３に規定のゴム製品を製造するための、請求項１に規定の式（Ｉ）の化合物の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、少なくとも１種のゴム、１種のシリカベースの充填剤および／またはカーボンブラック、ならびにグリセロールの短鎖アルキルエステルを含む、実質的にジフェニルグアニジンフリーのゴム混合物、それらの製造および使用に関し、さらには、そのようにして加硫プロセスにより得ることが可能な、特にタイヤ、タイヤの部品、または工業的ゴム製品の形態の加硫物に関する。
【背景技術】
【０００２】
天然ゴムの加硫の発明によって、ユニークな性質を有する新規な物品が得られるようになり、それらは、近代技術の発展に大いに貢献してきた。２０世紀の初頭には、塩基性の有機化合物の加速効果が発見された。
【０００３】
（特許文献１）は、天然ゴムおよび合成的に製造されたゴムにおける加硫を促進させるためにピペリジンを使用したことを開示している。ピペリジンは毒性および揮発性があり、不快臭を有しているため、ゴム加工産業ではピペリジンに対する塩基性の代替物を追求し、使用してきた。
【０００４】
他の特許公報には、促進剤として、たとえば、アニリン、ならびにたとえばヘキサメチレンテトラミンおよびチオカルバニリドなどのその他の窒素含有有機化合物などが記載されている。
【０００５】
硫黄－促進剤系を使用したゴムの架橋では、一般的に、各種の促進剤およびそれらを組合せることによって、加工性および製品の性質を広く変化させることが可能となるという利点を有しており、その例としては誘導時間（スコーチ時間）および反応速度の調節が挙げられる。誘導時間および加硫時間を調節する目的で、ゴム混合物に「二次促進剤」を添加することができる。最もよく知られた二次促進剤としては、グアニジン促進剤が挙げられる。それらは遅効性の（ｓｌｏｗ－ａｃｔｉｎｇ）促進剤であり、スコーチ時間および／または完全加硫時間を必要に合わせて調節するために使用することができる。ゴム混合物において、それらは活性成分を基準にしてたとえば２ｐｈｒの量で使用される。

【０００６】
グアニジンを使用しているゴム混合物の弾性率曲線は、ゆっくりと立ち上がり、その最大値に達するまでに比較的長い時間がかかる。それらの促進剤を単独で使用すると、それらは比較的不十分な流動時間／加熱時間比を与え、そのために、コンパウンディングされたゴム物質中でかなり激しい加硫戻り（ｒｅｖｅｒｓｉｏｎ）が起きる。そのため、それらは、たとえばスルフェンアミドベースの促進剤などの一次促進剤と組み合わせて使用されることが多い。
【０００７】
それらの遅効性の促進剤は、省燃費性シリカタイヤの製造において重要な機能を果たす。それらは、シラノール基との相互作用を有していて、充填剤の相互作用および粘度を低減させる。それらはさらに、酸性の充填剤の抑制効果を打ち消す。
【０００８】
ゴム工業における最も重要なタイプのグアニジンの１つがジフェニルグアニジン（ＤＰＧ）である。ＤＰＧは広く使用されている。加硫条件下ではＤＰＧがアニリンを放出することは、当業者には公知である。この観点から、アニリンが原因の問題に関心を寄せるユーザーは、別の二次促進剤を求めている。
【０００９】
特許の開示には、各種のＤＰＧ削減混合物が記載されている。（特許文献２）、（特許文献３）、（特許文献４）、および（特許文献５）では、シリカベースのゴム混合物中のＤＰＧを、完全にまたはある程度まで、特定のアミンまたはチウラムジスルフィドと置き換えることを提案している。
【００１０】
（特許文献６）には、０．６５ｐｈｒのＤＰＧおよび２ｐｈｒのポリオール、たとえばＴＭＰを含むゴム混合物が記載されている。
【００１１】
（特許文献７）には、０．４５ｐｈｒ未満のＤＰＧと、さらに０．４ｐｈｒのアミノエーテルアルコール（たとえば、２－（２－アミノエトキシ）エタノール）とを含む混合物が記載されている。
【００１２】
（特許文献８）には、０．５ｐｈｒ未満のＤＰＧと、０．４５ｐｈｒ未満のエーテルアミン、たとえば３－（２－エチルヘキシルオキシ）プロピルアミンとを含む混合物が記載されている。
【００１３】
（特許文献９）には、０．５ｐｈｒ未満のＤＰＧと、約３．０ｐｈｒのアルカリ金属水酸化物および／またはアルカリ土類金属水酸化物とを含む混合物が記載されている。
【００１４】
（特許文献１０）には、０．５ｐｈｒ未満のＤＰＧと、８ｐｈｒ未満の一級アミン、たとえばヘキサデシルアミンとを含む混合物が記載されている。
【００１５】
しかしながら、（特許文献２）、（特許文献３）、（特許文献４）、（特許文献５）、（特許文献６）、（特許文献７）、（特許文献８）、（特許文献９）、および（特許文献１０）などの公刊物は、一定のまたはいくつかの場合に長引かせたスコーチ時間にのみ関する。
【００１６】
ゴム混合物中でセルロース誘導体のための「溶媒」としてトリアセチンを使用することが、（特許文献１１）に記載されているが、この場合におけるトリアセチンおよびセルロース誘導体の添加では、加硫物の性質、特に摩耗性が損なわれるようになる。
【００１７】
（特許文献１２）にはさらに、エーテルチオエーテルまたはエステルチオエーテルを含み、かつトリアセチンを含む可塑剤調製物、および前記調製物を含む（Ｈ）ＮＢＲ、ＣＲ

などをベースとする極性ゴム混合物が記載されている。その実施例からは、トリアセチンを使用した場合には、比較例と比較して、ゴム混合物の加工性に少しの改良が認められるものの、加硫物の性質の悪化を伴っていた。

【００１８】

具体的には、非極性タイプのゴム中での添加剤としてのトリアセチンの使用は記載されておらず、また溶解パラメーターに差があるために、当業者には成功する可能性がないようにも思われ、その理由は、良好な性質を有するゴム混合物を製造するには成分の相溶性が重要であるからである。（非特許文献１）によれば、ゴムおよび可塑剤の溶解パラメーターを使用すれば、ゴム中における可塑剤の相溶性を推定することが可能である。この場合の第一近似では、溶解パラメーターの差は±１０％以内とするべきである。上述の刊行物には、ゴムに関して、以下のような溶解パラメーターが記載されている。

【００１９】

【表１】

ゴム	溶解パラメーター(MPa)1/2
EPDM (エチレン/プロピレン/ジエンゴム)	16.1
NR (天然ゴム)	16.5
BR (ブタジエンゴム)	17.1
SBR (スチレン/ブタジエンゴム)	17.6
CR (クロロプレンゴム)	19.0
NBR (アクリロニトリル-ブタジエンゴム)	19.0
可塑剤	
グリセロールトリアセテート(トリアセチン)	22.0*

*(特許文献13)における10.77cal/m3のトリアセチンの値から、1cal/m3=2.0455MPaの換算係数を使用して換算した。

【００２０】

ＲｏｅｔｈｅｍｅｙｅｒおよびＳｏｍｍｅｒの教示に基づくと、当業者であれば、非極性ゴム、たとえば１７．６以下の溶解度積を有するゴム中では、溶解度積の差が２０％もあるため、トリアセチンの良好な溶解性を期待しないであろう。

【００２１】

本発明は、実質的にジフェニルグアニジンを含まないゴム混合物を提供する目的に基づいており、このことは、最大で１ｐｈｒ、好ましくは０．７ｐｈｒ未満、特に好ましくは０．４ｐｈｒ未満、極めて特に好ましくは０．１ｐｈｒ未満のジフェニルグアニジンのみを含み、性能特性、特にスコーチ時間（ＭＳ－ｔ５）、ムーニー粘度、破断時伸び、引張強度、硬度、および摩耗が、ジフェニルグアニジン含有混合物のそれらよりも実質的に劣らない混合物を意味している。それらのゴム混合物は、特に好ましくは、非極性ゴムを含んでいるべきである。「ｐｈｒ」の単位は、ゴム混合物中で１００重量部と定義されたゴムの含量を基準にした重量部を意味している。

【先行技術文献】

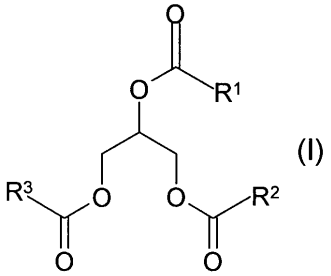
【特許文献】

【００２２】

【特許文献１】ＤＲＰ第２６５２２１号明細書
【特許文献２】米国特許出願公開第２０１０／００４８７７５号明細書
【特許文献３】米国特許第７６０５２０１号明細書

【特許文献４】米国特許第６７５３３７４号明細書
【特許文献５】米国特許第７７１４０５０号明細書
【特許文献６】国際公開第２０１３／１０４４９２号パンフレット
【特許文献７】仏国特許第２９８４８９８号明細書
【特許文献８】仏国特許第２９８４８９７号明細書
【特許文献９】仏国特許第２９８４８９５号明細書
【特許文献１０】仏国特許第２９８４８９６号明細書
【特許文献１１】欧州特許第２６０４６５１号明細書
【特許文献１２】独国特許第１０２０１０００５５５８号明細書
【特許文献１３】欧州特許第１８１３３１０号明細書
【非特許文献】
【００２３】
【非特許文献１】Ｒｏｅｔｈｅｍｅｙｅｒ ａｎｄ Ｓｏｍｍｅｒ，Ｋａｕｔｓｃｈｕｋ ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅ［Ｒｕｂｂｅｒ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ］，Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，Ｍｕｎｉｃｈ，Ｖｉｅｎｎａ，２ｎｄ Ｅｄｉｔｉｏｎ，２００６，ＩＳＢＮ－１３：９７８－３－４４６－４０４８０－９，ｐｐ．３３１－３３３
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００２４】
ジフェニルグアニジンを置き換えることによって、毒性リスクをより小さくし、アニリン放出の問題を低減させるか、またはその問題を根源からなくすゴム混合物を得ることが意図された。
【課題を解決するための手段】
【００２５】
驚くべきことに、グリセロールの短鎖アルキルエステル、少なくとも１種のゴム、ならびに１種のシリカベースの充填剤および／またはカーボンブラックを用いることによって、優れたスコーチ時間（ＭＳ－ｔ５）および改良された摩耗値に合わせて、良好なムーニー粘度、ショアーＡ硬度、引張強度、および破断時伸びを有し、実質的にジフェニルグアニジンを含まないゴム混合物を得ることが可能であることが今や見出された。
【００２６】
特に驚くべきことに、グリセロールの短鎖アルキルエステルを加硫戻り防止剤の１，６－ビス（Ｎ，Ｎ－ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン（ＣＡＳ Ｎｏ．：１５１９００－４４－６）と共に使用することによって、特に低い損失係数（ｔａｎデルタ、６０℃）が得られることが見出された。「損失係数（ｔａｎデルタ、６０℃）」は、転がり抵抗性を表す値である。この値が低いほど、転がり抵抗性が低くなり、それと共に、自動車のタイヤまたは乗用車の場合に燃料消費量が低くなる。
【００２７】
したがって、本発明は、実質的にジフェニルグアニジンを含まないゴム混合物であって、それぞれ少なくとも
－ ゴム、
－ シリカベースの充填剤および／またはカーボンブラック、
－ 式（Ｉ）

【化１】



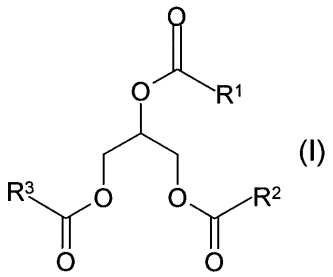
(I)

（式中、
R^1、R^2、R^3は、相互に独立して、水素または直鎖状もしくは分岐状のC_1～C_4－アルキル残基、好ましくはメチル残基である）
で表されるグリセロールの短鎖アルキルエステル
を含むゴム混合物を提供する。

【００２８】

本発明はさらに、それぞれ少なくとも
－　１種のゴム、
－　１種のシリカベースの充填剤および／またはカーボンブラック、
－　式（Ｉ）

【化２】



(I)

（式中、
R^1、R^2、R^3は、相互に独立して、水素または直鎖状もしくは分岐状のC_1～C_4－アルキル残基、好ましくはメチル残基である）
で表される１種のグリセロールの短鎖アルキルエステル
を混合することによる、実質的にジフェニルグアニジンを含まない、充填されたゴム混合物を製造するためのプロセスであって、その物質の温度は、少なくとも４０℃、好ましくは４０～２００℃の範囲、特に好ましくは８０～１５０℃の範囲であり、次いで、さらなる加硫用化学物質の添加後に通常の加硫を実施する、プロセスも提供する。混合プロセスの際の剪断速度は、典型的には１～１０００sec^{-1}、好ましくは１～１００sec^{-1}の範囲である。式（Ｉ）の短鎖アルキルエステルグリセロールは、この場合にも、８０℃～２００℃の範囲の高温、好ましくは約１５０℃の温度で、単独で添加することもでき、またはその混合物の１種または複数の他の成分と共に任意の所望の順序で添加することもできる。

【００２９】

本発明の目的のためには、ジフェニルグアニジンの含量が１ｐｈｒ以下、好ましくは０．７ｐｈｒ未満、特に好ましくは０．４ｐｈｒ未満、極めて特に好ましくは０．１ｐｈｒ未満でありさえすれば、そのゴム混合物は、実質的にジフェニルグアニジンを含まない。

【発明を実施するための形態】

【００３０】
１つの好ましい実施形態においては、そのゴム混合物／加硫物中のジフェニルグアニジンおよびその他のグアニジン誘導体の合計量が、１ｐｈｒ以下、好ましくは０．７ｐｈｒ未満、特に好ましくは０．４ｐｈｒ未満、最も好ましくは０．１ｐｈｒ未満である。
【００３１】
１つの特に好ましい実施形態においては、本発明のゴム混合物には、ジフェニルグアニジンも、その他のグアニジン誘導体もまったく含まれない。
【００３２】
セルロースおよび／またはセルロース誘導体（ここで、これは、特に、セルロースと、フェニルイソシアネート、無水ｎ－酪酸、無水酢酸、ブチルイソシアネート、塩化ステアリル、ステアリルイソシアネート、塩化ブチリルとの反応生成物を意味するが、好ましくは酢酸セルロースである）の含量は、本発明のゴム混合物／加硫物中で典型的には１ｐｈｒ以下、好ましくは０．５ｐｈｒ未満、特に好ましくは０．１ｐｈｒ未満、最も好ましくは０ｐｈｒである。
【００３３】
本発明のゴム混合物は、亜鉛を含まないゴム中だけではなく、亜鉛含有ゴム加硫物中においても有利に使用することができる。
【００３４】
式（Ｉ）の化合物としては、トリアセチンを使用するのが好ましい。
【００３５】
本発明のゴム混合物は、典型的には０．１～４０ｐｈｒ、好ましくは０．２～２０ｐｈｒ、特に好ましくは０．５～１５ｐｈｒ、極めて特に好ましくは１～１２ｐｈｒ、より好ましくは２～１０ｐｈｒ、最も好ましくは３～８ｐｈｒの式（Ｉ）の化合物を含む。
【００３６】
本発明のゴム混合物および本発明のゴム加硫物には、公知のその他のゴム添加剤が含まれていてもよい。少なくとも１種の加硫戻り防止剤、特に１，３－ビス（（３－メチル－２，５－ジオキソピロル－１－イル）メチル）ベンゼン（ＣＡＳ　Ｎｏ．：１１９４６２－５６－５）、特に二ナトリウム塩二水和物の形態のヘキサメチレン１，６－ビス（チオスルフェート）（ＣＡＳ－Ｎｏ．：５７１９－７３－３）、および１，６－ビス（Ｎ，Ｎ－ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン（ＣＡＳ　Ｎｏ．：１５１９００－４４－６）を含む群から選択される加硫戻り防止剤が存在するのが好ましい。上述の加硫戻り防止剤は、個別に使用することも可能であり、または相互に任意の所望の混合物として使用することも可能である。
【００３７】
１つの好ましい実施形態においては、そのゴム混合物には、０．１～１５ｐｈｒ、好ましくは０．１～２ｐｈｒ、特に好ましくは０．２～１．０ｐｈｒの加硫戻り防止剤の１，６－ビス（Ｎ，Ｎ－ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン（ＣＡＳ　Ｎｏ．：１５１９００－４４－６）が含まれる。
【００３８】
本発明のゴム混合物においては、式（Ｉ）の添加剤を、混合プロセスの最初の部分で、物質の温度がたとえば１００～２５０℃であるときに添加するのが好ましいが、より後でより低い温度（４０～１００℃）において、たとえば硫黄および／または促進剤と共にそれを添加することもできる。
【００３９】
本発明のゴム混合物の場合における別の好ましい変形形態においては、式（Ｉ）の添加剤および１，６－ビス（Ｎ，Ｎ－ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン（ＣＡＳ　Ｎｏ．：１５１９００－４４－６）を、混合プロセスの最初の部分で、物質の温度がたとえば１００～２５０℃であるときに添加するのが好ましいが、より後でより低い温度（４０～１００℃）において、たとえば硫黄および／または促進剤と共にそれを添加することもできる。

【００４０】
式（Ｉ）の添加剤および／または１，６－ビス（Ｎ，Ｎ－ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン（ＣＡＳ　Ｎｏ．：１５１９００－４４－６）は、純粋な形態か、さもなければ、不活性な有機物または無機物またはキャリヤー、好ましくは天然および合成ケイ酸塩を含む群から選択されるキャリヤー、特には、中性、酸性もしくは塩基性のシリカ、酸化アルミニウム、カーボンブラック、および酸化亜鉛上に吸収および／または吸着された形態のいずれかで、相互に独立して使用することができる。
【００４１】
混合プロセスに対して式（Ｉ）の添加剤を、１，６－ビス（Ｎ，Ｎ－ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン（ＣＡＳ　Ｎｏ．：１５１９００－４４－６）との混合物の形態で添加することも可能である。
【００４２】
本発明のゴム混合物は、タイヤのトレッド、サブトレッド、カーカス、およびアペックス（ａｐｅｘ）混合物を製造するのに特に適している。この場合のタイヤ／タイヤ部品には、たとえば、夏用、冬用、およびオールシーズン用タイヤのトレッド、さらには乗用車用タイヤおよび貨物車用タイヤのトレッドが含まれる。
【００４３】
本発明の別の態様では、本発明のゴム混合物を加硫させることによって得られる加硫物も提供される。
【００４４】
製造されるゴム加硫物は、各種のゴム製品の製造、たとえば、特にタイヤのトレッド、サブトレッド、カーカス、サイドウォール、ランフラットタイヤのための強化サイドウォール、アペックス混合物などのためのタイヤ構成要素の製造、さらには、制震要素、ロールカバー、コンベア用ベルト、その他のベルト、紡糸コップ、ガスケット、ゴルフボールの芯、靴底の被覆などの産業用ゴム製品の製造のために好適である。本発明のゴム製品は特に、それらを備えた自動車に対して、有利な運転特性を与えることができる。したがって、それらの自動車にも同様に本発明が利用される。
【００４５】
本発明のゴム混合物およびゴム加硫物には、たとえば天然ゴム（ＮＲ）および／または合成ゴムなどの１種または複数のゴムが含まれる。好ましい合成ゴムの例は以下のものである。
ＢＲ：ポリブタジエン
ＡＢＲ：ブタジエン／アクリル酸Ｃ１～Ｃ４－アルキルコポリマー
ＣＲ：ポリクロロプレン
ＩＲ：ポリイソプレン
ＳＢＲ：スチレン／ブタジエンコポリマー（スチレン含量が１％～６０重量％、好ましくは２０％～５０重量％のもの）
ＩＩＲ：イソブチレン／イソプレンコポリマー
ＮＢＲ：ブタジエン／アクリロニトリルコポリマー（アクリロニトリル含量が５％～６０重量％、好ましくは１０％～５０重量％のもの）
ＨＮＢＲ：部分水素化または完全水素化ＮＢＲゴム
ＥＰＤＭ：エチレン／プロピレン／ジエンコポリマー
ＳＩＢＲ：スチレン／イソプレンコポリマー
ＥＮＲ：エポキシ化天然ゴム
【００４６】
本発明のゴム混合物には、ＮＲ、ＳＢＲ、ＢＲ、ＩＲ、ＳＩＢＲ、ＩＩＲ、ＥＮＲ、およびＥＰＤＭからなる群から、好ましくはＮＲ、ＳＢＲ、ＢＲ、ＩＲ、ＩＩＲ、ＥＮＲ、およびＥＰＤＭからなる群から、より好ましくはＮＲ、ＳＢＲ、ＢＲ、ＩＩＲ、およびＥＰＤＭからなる群から、特に好ましくはＮＲ、ＢＲ、およびＳＢＲからなる群から選択される少なくとも１種の非極性ゴムが含まれているのが好ましく、ここで、そのゴム混合物

中のそれら非極性ゴムの合計含量が、典型的には少なくとも５０ｐｈｒ、好ましくは少なくとも６０ｐｈｒ、特に好ましくは少なくとも７０ｐｈｒである。１つの特に好ましい実施形態においては、それら非極性ゴムの合計含量が、少なくとも８０ｐｈｒ、好ましくは少なくとも９０ｐｈｒ、より好ましくは少なくとも９５ｐｈｒ、特に好ましくは少なくとも９９ｐｈｒである。

【００４７】

本発明の混合物にはさらに、極性ゴム、特に１７．６より高い溶解パラメーターを有するゴムが含まれていてもよい。ゴム混合物中のＮＢＲ、ＨＮＢＲ、ＨＸＮＢＲ、およびＸＮＢＲの形態の極性ゴムの含量は、それぞれの場合において、典型的には１０ｐｈｒ未満、好ましくは１．０ｐｈｒ未満、特に好ましくは０．１ｐｈｒ未満、極めて特に好ましくは０．０１ｐｈｒ未満である。

【００４８】

シリカベースの充填剤

本発明の目的のためには、シリカ含有充填剤としては下記のものが使用される：

－　シリカ、特に沈降シリカまたはヒュームドシリカ、たとえばケイ酸塩の溶液の沈降またはケイ素のハロゲン化物の加水分解によって製造され、５～１０００ｍ^2／ｇ、好ましくは２０～４００ｍ^2／ｇの比表面積（ＢＥＴ表面積）と、１０～４００ｎｍの一次粒径とを有するもの。それらのシリカは、任意選択的に他の金属酸化物、たとえば、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｔｉの酸化物との混合酸化物の形態であってもよい。

－　合成ケイ酸塩、たとえばケイ酸アルミニウム、アルカリ土類金属のケイ酸塩、たとえば、ケイ酸マグネシウムもしくはケイ酸カルシウムで、２０～４００ｍ^2／ｇのＢＥＴ表面積と、１０～４００ｎｍの一次粒径とを有するもの。

－　天然のケイ酸塩、たとえばカオリンおよびその他の天然産のシリカ。

およびそれらの物質の混合物。

【００４９】

本明細書に記載されたシリカおよびケイ酸塩は、クロロシラン、たとえば、モノクロロシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、およびテトラクロロシラン、オルガノクロロシラン、たとえば、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、トリエチルクロロシラン、さらには（メタ）アクリルオキシおよび／またはアルコキシ基を含むシラン、たとえばアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、（３－メルカプトプロピル）トリメトキシシラン、３－グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、またはモノ－、ジ－、トリ－もしくはテトラ－メトキシシランを使用して処理することにより得ることが可能なシラン化された形態で存在することもできる。対応する製造プロセスは、とりわけ欧州特許第２０３３９９０Ｂ１号明細書に記載されている。

【００５０】

カーボンブラック充填剤

シリカベースの充填剤に加えるか、またはその代替物としてカーボンブラックを使用することも可能であり、ここで特に好適なカーボンブラックは、ランプブラックプロセス、ファーネスブラックプロセス、またはガスブラックプロセスによって製造され、２０～２００ｍ^2／ｇのＢＥＴ表面積を有するもの、たとえば、ＳＡＦ、ＩＳＡＦ、ＩＩＳＡＦ、ＨＡＦ、ＦＥＦ、およびＧＰＦカーボンブラックである。

【００５１】

本発明のゴム混合物中の充填剤の合計含量は、原理的には、必要に応じて広く変化させることができる。通常の量は、０．１～２００ｐｈｒ、好ましくは３０～１５０ｐｈｒである。１つの好ましい実施形態においては、カーボンブラックベースの充填剤の含量が、シリカベースの充填剤の含量に比較して相対的に低い。

【００５２】

本発明のゴム混合物およびゴム加硫物には、１種または複数の硫黄含有シランおよび／

または１種または複数の架橋剤をさらに含んでいてもよい。この目的のためには、硫黄ベースの架橋剤またはペルオキシド系架橋剤が特に好適であり、ここでは硫黄ベースの架橋剤が特に好ましい。

【００５３】

本発明のゴム混合物では、一般的に、たとえば中国特許第１０１６２８９９４号明細書に記載されているタイプの再生ゴムとして公知のものを任意の所望の量で使用することができる。

【００５４】

本発明のゴム混合物およびゴム加硫物のために好適に使用することが可能な硫黄含有シランは、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファンおよびそれに対応するジスルファン、さらには３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンチオール、およびたとえば独国のＥｖｏｎｉｋ製のＳｉ３６３またはＭｏｍｅｎｔｉｖｅ（旧ＧＥ、米国）製のシランＮＸＴ／ＮＸＴ　Ｚなどのシランであり、ここでそのアルコキシ残基はメトキシまたはエトキシであり、その使用量は、２～２０重量部、好ましくは３～１１重量部である（その計算は、それぞれの場合において、１００％の活性成分、および１００重量部のゴムを基準にしている）。しかしながら、それらの硫黄含有シランの混合物を使用することも可能である。液状の硫黄含有シランをキャリヤー上に吸収させて、計量を容易とし、および／または分散を容易とするように改良することができる（乾燥液体）。活性成分の含量は、乾燥液体１００重量部あたり３０～７０重量部、好ましくは４０～６０重量部である。

【００５５】

１つの好ましい実施形態においては、本発明のゴム混合物には、５０～１００ｐｈｒのシリカベースの充填剤と、０．２～１２ｐｈｒの有機シラン、好ましくは硫黄含有有機シラン、特に好ましくはアルコキシシリル基を含む硫黄含有有機シラン、極めて特に好ましくはトリアルコキシシリル基を含む硫黄含有有機シランとが含まれる。

【００５６】

使用されるペルオキシド系架橋剤としては、好ましくは、以下のもの挙げられる：ビス（２，４－ジクロロベンジル）ペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス（４－クロロベンゾイル）ペルオキシド、１，１－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルペルベンゾエート、２，２－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）ブタン、４，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシノニルバレレート、ジクミルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルクミルペルオキシド、１，３－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、および２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）－３－ヘキシン。

【００５７】

それらペルオキシド系架橋剤と並行して、有利に使用することが可能なさらなる他の添加物は、架橋収率を向上させるために使用することが可能なものであり、この目的のために好適な化合物の例としては以下のものが挙げられる：トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリアリルトリメリテート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、亜鉛ジアクリレート、亜鉛ジメタクリレート、１，２－ポリブタジエン、およびＮ，Ｎ’－ｍ－フェニレンジマレイミド。

【００５８】

硫黄は、元素状の可溶性もしくは不溶性の形態、または硫黄供与体の形態で架橋剤として使用することができる。使用することが可能な硫黄供与体の例は、ジモルホリルジスルフィド（ＤＴＤＭ）、２－モルホリノジチオベンゾチアゾール（ＭＢＳＳ）、カプロラクタムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（ＤＰＴＴ）、テトラメチルチウラムジスルフィド（ＴＭＴＤ）、およびテトラベンジルチウラムジスルフィド（

ＴＢｚＴＢ）である。１つの好ましい実施形態においては、そのゴム混合物が、０．１～１５ｐｈｒ、好ましくは０．１～２ｐｈｒ、特に好ましくは０．１～０．５ｐｈｒのＴＢｚＴＤを含む。

【００５９】

本発明のゴム混合物の架橋は、原理的には、硫黄または硫黄供与体のみで実施するか、または加硫促進剤と共に実施することができ、加硫促進剤の好適な例としては、以下のものが挙げられる：ジチオカルバメート、チウラム、チアゾール、スルフェンアミド、キサントゲネート、二環もしくは多環アミン、ジチオホスフェート、カプロラクタム、およびチオ尿素誘導体。好適なその他の化合物としてはさらに、亜鉛ジアミンジイソシアネート、ヘキサメチレンテトラミン、１，３－ビス（シトラコンイミドメチル）ベンゼン、さらには環状ジスルファンがある。本発明のゴム混合物が硫黄ベースの架橋剤と促進剤とを含んでいるのが好ましい。

【００６０】

架橋剤として硫黄、酸化マグネシウムおよび／または酸化亜鉛を使用し、それに対して、公知の促進剤、たとえば、メルカプトベンゾチアゾール、チアゾールスルフェンアミド、チウラム、チオカルバメート、キサントゲネート、およびチオホスフェートなどを加えるのが特に好ましい。

【００６１】

本発明のゴム混合物における架橋剤および加硫促進剤の好適な使用量は、０．１～１０ｐｈｒ、特に好ましくは０．１～５ｐｈｒである。

【００６２】

本発明のゴム混合物およびゴム加硫物には、たとえば以下のようなその他のゴム助剤を含んでいてもよい：接着系（ａｄｈｅｓｉｏｎ　ｓｙｓｔｅｍ）、老化防止剤、熱安定剤、光安定剤、抗酸化剤、ならびに特に、オゾン劣化防止剤、難燃剤、加工助剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、粘着付与剤、発泡剤、染料、顔料、ワックス、エキステンダー、有機酸、リターダー、金属酸化物、および活性化剤、特に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、および加硫戻り防止剤。

【００６３】

それらのゴム助剤使用量は、慣用される量であり、とりわけ、その加硫物の使用目的に依存する。慣用される量は０．１～３０ｐｈｒである。

【００６４】

好適な老化防止剤としては、以下のものが挙げられる：アルキル化フェノール、スチレン化フェノール、立体障害フェノール、たとえば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（ＢＨＴ）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェノール、エステル基を含む立体障害フェノール、チオエーテルを含む立体障害フェノール、２，２’－メチレンビス－（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）（ＢＰＨ）、およびさらには立体障害チオビスフェノール。

【００６５】

ゴムの変色がさほど重要でないのであれば、たとえば以下のようなアミン系の老化防止剤を使用することも可能である：ジアリール－ｐ－フェニレンジアミン（ＤＴＰＤ）の混合物、オクチル化ジフェニルアミン（ＯＤＰＡ）、フェニル－α－ナフチルアミン（ＰＡＮ）、フェニル－β－ナフチルアミン（ＰＢＮ）、好ましくはフェニレンジアミンをベースとするもの、たとえば、Ｎ－イソプロピル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－１，３－ジメチルブチル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン（６ＰＰＤ）、Ｎ－１，４－ジメチルペンチル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン（７ＰＰＤ）、Ｎ，Ｎ’－ビス（１，４－ジメチルペンチル）－ｐ－フェニレンジアミン（７７ＰＤ）。

【００６６】

その他の老化防止剤としては、以下のものが挙げられる：ホスファイト、たとえば、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、重合化２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒド

ロキノリン（ＴＭＱ）、２－メルカプトベンズイミダゾール（ＭＢＩ）、メチル－２－メルカプトベンズイミダゾール（ＭＭＢＩ）、亜鉛メチルメルカプトベンゾイミダゾール（ＺＭＭＢＩ）。これらのものは、ほとんどの場合、上述のフェノール性老化防止剤と組み合わせて使用される。ＴＭＱ、ＭＢＩ、およびＭＭＢＩがＮＢＲゴムに主として使用され、ここで、それらはペルオキシド加硫される。

【００６７】

オゾン抵抗性は、たとえば以下のような抗酸化剤を使用することにより改良することができる：Ｎ－１，３－ジメチルブチル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン（６ＰＰＤ）、Ｎ－１，４－ジメチルペンチル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン（７ＰＰＤ）、Ｎ，Ｎ’－ビス（１，４－ジメチルペンチル）－ｐ－フェニレンジアミン（７７ＰＤ）、エノールエーテル、または環状アセタール。

【００６８】

加工助剤は、ゴム粒子の間で作用させ、混合、可塑化、および変形の際の摩擦力を打ち消すことを目的としている。本発明のゴム混合物中の存在しうる加工助剤としては、プラスチックの加工で慣用されるすべての潤滑剤、たとえば以下のものが挙げられる：炭化水素、たとえば、オイル、パラフィンおよびＰＥワックス、６～２０個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、ケトン、カルボン酸、たとえば脂肪酸およびモンタン酸、酸化させたＰＥワックス、カルボン酸の金属塩、カルボキサミド、およびたとえばアルコールのエタノール、脂肪族アルコール、グリセロール、エタンジオール、ペンタエリスリトールと酸成分としての長鎖カルボン酸とからのカルボン酸エステル。

【００６９】

本発明のゴム混合物の組成にはさらに、燃焼性を抑制するため、および燃焼の際の発煙性を抑制するための難燃剤を含んでいてもよい。この目的のために使用される化合物の例としては、以下のものが挙げられる：三酸化アンチモン、リン酸エステル、クロロパラフィン、水酸化アルミニウム、ホウ素化合物、亜鉛化合物、三酸化モリブデン、フェロセン、炭酸カルシウム、および炭酸マグネシウム。

【００７０】

本発明のゴム混合物および架橋させる前の本発明のゴム加硫物には、他の熱可塑性樹脂を添加することも可能であり、それらはたとえばポリマー性加工助剤としてまたは耐衝撃性改良剤として機能する。それらの熱可塑性樹脂は、好ましくは、以下のものからなる群から選択される：エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、分岐状もしくは非分岐状のＣ１～Ｃ１０アルコールのアルコール成分を有するアクリレートおよびメタクリレートをベースとするホモポリマーおよびコポリマー、特に好ましいのは、Ｃ４～Ｃ８アルコール、特にブタノール、ヘキサノール、オクタノールおよび２－エチルヘキサノールの群からの同一または異なるアルコール残基を有するポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、メタクリル酸メチル－アクリル酸ブチルコポリマー、メタクリル酸メチル－メタクリル酸ブチルコポリマー、エチレン－酢酸ビニルコポリマー、塩素化ポリエチレン、エチレン－プロピレンコポリマー、エチレン－プロピレン－ジエンコポリマー。

【００７１】

公知の接着系は、レソルシノール、ホルムアルデヒド、およびシリカをベースとするものであり、これらはＲＦＳ直接接着系（ＲＦＳ　ｄｉｒｅｃｔ　ａｄｈｅｓｉｏｎ　ｓｙｓｔｅｍ）として知られている。本発明のゴム混合物においては、これらの直接接着系を、本発明のゴム混合物中に原料を混合するいかなる時点においても、任意の所望量で使用することができる。

【００７２】

ヘキサメチレンテトラミンに加えて、その他の好適なホルムアルデヒド供与体としては、メチロールアミン誘導体が挙げられる。公知のゴム混合物に対して、合成樹脂の生成を可能とする成分、たとえばフェノールおよび／またはアミンおよびアルデヒド、または分解してアルデヒドを生成する化合物を添加することによって、接着性の改良を達成するこ

とが可能となる。ゴムの接着性混合物中で樹脂形成成分として広く使用されている化合物としては以下のものが挙げられる：レソルシノールおよびヘキサメチレンテトラミン（ＨＥＸＡ）（英国特許第８０１９２８号明細書、仏国特許第１０２１９５９号明細書）、任意選択的にシリカ充填剤との組合せ（独国特許第１０７８３２０号明細書）。

【００７３】

本発明のゴム加硫物は、たとえばフォームを製造するために使用することができる。そのためには、化学的発泡剤または物理的発泡剤をそれに添加する。化学的発泡剤として使用することが可能な物質は、この目的のために公知である任意のものでよく、たとえば以下のものが挙げられる：アゾジカルボンアミド、ｐ－トルエンスルホニルヒドラジド、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルホヒドラジド）、ｐ－トルエンスルホニルセミカルバジド、５－フェニルテトラアゾール、Ｎ，Ｎ’－ジニトロソペンタメチレンテトラアミン、炭酸亜鉛、または炭酸水素ナトリウム、またはさもなければそれらの物質を含む混合物。好適な物理的発泡剤の例は、二酸化炭素およびハロゲン化炭化水素である。

【００７４】

本発明のゴム混合物は、典型的には１００～２５０℃、好ましくは１３０～１８０℃の温度で、１０～２００ｂａｒの範囲内で任意に選択される一般的な圧力を用いて加硫される。

【００７５】

本発明はさらに、本発明のゴム混合物、加硫物および／またはゴム製品を製造するための、式（Ｉ）の化合物の使用も提供する。

【実施例】

【００７６】

本発明のゴム加硫物は、たとえば、下記の混合ステージで製造することができる。

【００７７】

第一混合ステージ：

－　ゴム（たとえばＳＢＲとＢＲとの混合物）をインターナルミキサー内に仕込み、約３０秒間混合。

－　ヒドロキシ基を含む酸化物系充填剤、および表面変性のためのシランの任意選択的な添加（たとえば、シリカの２／３とシランの２／３とを添加し、約６０秒間混合し、その後でシリカの１／３とシランの１／３とを添加し、約６０秒間混合）。

－　式（Ｉ）の添加剤の添加、および任意選択的にカーボンブラック、オイル、老化防止剤、酸化亜鉛、および抗オゾン剤ワックスの添加、および約６０秒間の混合。

【００７８】

この混合手順は、１００～１７０℃、好ましくは１５０℃の領域の温度で実施することができる。

【００７９】

第二混合ステージ：

第一混合ステージが完了してから、その混合物を下流のロールミルで受け取り、成形してシート、ストリップまたはペレットとし、室温で２４時間保存する。

【００８０】

ここでの加工温度は、６０℃未満である。

【００８１】

第三混合ステージ：

第三混合ステージには、たとえばニーダー／インターナルミキサー内における、１４０～１７０℃、好ましくは１５０℃でのさらなる混練ステップが含まれる。

【００８２】

第四混合ステージ：

好ましくはロール上、低温（８０℃未満）での、さらなる物質、たとえば促進剤および／または硫黄架橋剤の添加。

【００８３】

その混合物を製造するのに好適な装置（ａｓｓｅｍｂｌｉｅｓ）はそれ自体公知であり、たとえば、ロール、インターナルミキサー、さらには混合エクストルーダーが挙げられる。

【００８４】

本発明のゴム加硫物の製造

表１において実施例１～３、さらには参照例について列記したゴム配合から加硫物を製造した。このためには、それぞれの場合において、実施例１～３、さらには参照例のそれぞれの構成成分を下記の多段混合プロセスで混合し、次いでそれらの混合物を１７０℃で完全に加硫させた。

【００８５】

第一混合ステージ：

－　ＢＵＮＡ（登録商標）ＣＢ２４およびＢＵＮＡ（登録商標）ＶＳＬ５０２５－２をインターナルミキサーに仕込み、約３０秒間混合。

－　ＶＵＬＫＡＳＩＬ（登録商標）Ｓの２／３、ＳＩ（登録商標）６９の２／３、式（Ｉ）の添加剤の２／３を添加し、約６０秒間混合。

－　ＶＵＬＫＡＳＩＬ（登録商標）Ｓの１／３、ＳＩ（登録商標）６９の１／３、式（Ｉ）の添加剤の１／３、およびＴＵＤＡＬＥＮ　１８４９－ＴＥを添加し、約６０秒間混合。

ＣＯＲＡＸ（登録商標）Ｎ　３３９、ＥＤＥＮＯＲ（登録商標）Ｃ１８　９８－１００、ＶＵＬＫＡＮＯＸ（登録商標）４０２０／ＬＧ、ＶＵＬＫＡＮＯＸ（登録商標）ＨＳ／ＬＧ、ＲＯＴＳＩＥＧＥＬ亜鉛華、およびＡＮＴＩＬＵＸ（登録商標）６５４を添加し、約６０秒間混合。

【００８６】

この混合手順の温度は、１５０℃であった。

【００８７】

第二混合ステージ：

第一混合ステージが完了してから、その混合物を下流のロールミルで受け取り、成形してシートとし、室温で２４時間保存する。

【００８８】

ここでの加工温度は、６０℃未満である。

【００８９】

第三混合ステージ：

第三の混合ステージには、ニーダー中で１５０℃でのさらなる混練が含まれていた。

【００９０】

第四混合ステージ：

ロール上、８０℃未満の温度で、追加物質のＣＨＡＮＣＥＬ９０／９５摩砕硫黄、ＶＵＬＫＡＣＩＴ（登録商標）ＣＺ／Ｃ　ＲＨＥＮＯＧＲＡＮ（登録商標）ＤＰＧ－８０の添加。

【００９１】

製造されたゴム混合物および加硫物を、以下において述べる技術的試験にかけた。測定された数値を表２に同様に示す。

【００９２】

ゴム混合物／加硫物の物性の測定：

ムーニー粘度の測定：

この物性は、ＡＳＴＭ　Ｄ１６４６に従い、剪断円板式粘度計の手段により測定した。粘度は、ゴム（およびゴム混合物）が、加工に抵抗する力から直接求めることができる。ムーニー剪断円板式粘度計内で襞付きのディスクが上下共に試験物質で取り囲まれていて、加熱可能なチャンバー内で約２回転／分の速度で回転される。そこで、必要となった力をトルクの形式で測定し、それぞれの粘度に対応させる。そのサンプルは一般的には、１分間にわたって１００℃に予備加熱しておき、さらに４分間かけて測定を行い、温度はそ

こで一定に保持しておく。粘度は、それぞれの試験条件と共に記述し、一例は、ＭＬ（１＋４）１００℃（ムーニー粘度、大ロータ、予備加熱時間および試験時間（分）、試験温度）である。

【００９３】

スコーチ性能（スコーチ時間ｔ５）：

同一の試験をさらに使用して、混合物のスコーチ性能を測定することができる。選択した温度は１３０℃であった。ロータを回転させて、トルク値が最小値を過ぎ、その最小値（ｔ５）より５ムーニー単位だけ高くなるまで続ける。この数値（単位：秒）が大きい程、スコーチが遅くなり、プロセスの信頼性が高くなる。

【００９４】

レオメーター（バルカメーター）からの１７０℃／ｔ９５完全加硫時間：

ＭＤＲ（ムービングダイレオメーター）加硫プロファイルおよびそれに伴う分析データは、ＡＳＴＭ　Ｄ５２８９－９５に従い、ＭＤＲ　２０００　Ｍｏｎｓａｎｔｏレオメーターで測定する。求めた完全加硫時間は、ゴムの９５％が架橋した時間である。選択した温度は１７０℃であった。

【００９５】

硬度の測定：

本発明のゴム混合物の硬度は、表１の配合によるゴム混合物から厚み６ｍｍのミル加工したシートを作製することによって求めた。そのミル加工したシートから直径３５ｍｍの試験片を切り出し、それらのショアーＡ硬度は、デジタルショアー硬度試験器（Ｚｗｉｃｋ　ＧｍｂＨ＆Ｃｏ．ＫＧ，Ｕｌｍ）を使用して求めた。ゴム加硫物の硬度が、その剛性の第一の指標を与える。

【００９６】

動的制動：

動的試験方法を使用して、周期的に負荷を変化させる条件下でエラストマーの変形挙動の特性を求める。外部から加えられた応力が、ポリマー鎖のコンホメーションを変化させる。

【００９７】

この場合、損失係数ｔａｎδは、損失弾性率Ｇ’’対貯蔵弾性率Ｇ’の比率から間接的に求める。

【００９８】

表１：ゴム配合

以下で実施例を使用して、本発明を説明するが、本発明はそれらに限定される訳ではない。

【００９９】

【表２】

本発明のゴム調製物の構成成分:

	ゴム配合参照例 1	ゴム配合参照例 2	ゴム配合実施例 1	ゴム配合実施例 2	ゴム配合実施例 3
BUNA CB 24	30	30	30	30	30
BUNA VSL 5025-2	96	96	96	96	96
CORAX N 339	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
VULKASIL S	80	80	80	80	80
TUDALEN 1849-TE	8	8	8	8	8
EDENOR C 18 98-100	1	1	1	1	1
VULKANOX 4020/LG	1	1	1	1	1
VULKANOX HS/LG	1	1	1	1	1
ROTSIEGEL ZINC WHITE	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ANTILUX 654	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SI 69	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
VULKACIT CZ/C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CHANCEL 90/95 ground sulphur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Vulcuren	-	0.4	0.4	0.4	-
RHENOGRAN DPG-80	2.5	-	-	-	-
トリアセチン(式(I)の添加剤)	-	-	2	8	8

数量は phr(ゴム 100 部あたりの重量部)で表示。

【０１００】

【表３】

商品名	内容	製造者/販売者
BUNA CB 24	BR	Lanxess Deutschland GmbH
BUNA VSL 5025-2	SBR	Lanxess Deutschland GmbH
CORAX N 339	カーボンブラック	Degussa-Evonik GmbH
VULKASIL S	シリカ	Lanxess Deutschland GmbH
RHENOGRAN DPG-80	ジフェニルグアニジン	RheinChemie
TUDALEN 1849-TE	鉱油	Hansen&Rosenthal KG
EDENOR C 18 98-100	ステアリン酸	Cognis Deutschland GmbH
VULKANOX 4020/LG	N-1,3-ジメチルブチル-N-フェニル-p-フェニレンジアミン	Lanxess Deutschland GmbH
VULKANOX HS/LG	2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン(重合物)	Lanxess Deutschland GmbH
ROTSIEGEL ZINC WHITE	酸化亜鉛	Grillo Zinkoxid GmbH
ANTILUX 654	光安定剤ワックス	RheinChemie Rheinau GmbH
SI 69	ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド	Evonik Industries
VULKACIT CZ/C	N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド	Lanxess Deutschland GmbH
Vulcuren	1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン	Lanxess Deutschland GmbH
トリアセチン	グリセロールトリアセテート	Lanxess Deutschland GmbH
CHANCEL 90/95 GROUND SULPHUR	硫黄	Solvay Deutschland GmbH

【０１０１】

【表４】

表2:結果のまとめ

		ゴム配合参照例1	ゴム配合参照例2	ゴム配合実施例1	ゴム配合実施例2	ゴム配合実施例3
ML 1+4 (ムーニー粘度)	MU	87	92	89	81	81
MS-t5 (スコーチ時間)	sec	1344	1435	1588	2036	2998
完全加硫時間 (t95)	s	1253	1167	1405	1554	2030
平均硬度値	ショアーA	70	70	70	72	68
破断時伸び	%	351	365	359	358	400
引張強度	MPa	18.9	19.8	20.0	18.8	18.8
DIN 53516 摩耗	mm^3	67	60	54	53	44
損失係数 (tan δ (60°C))		0.134	0.123	0.130	0.122	0.137

【０１０２】

驚くべきことに、本発明のゴム混合物が、顕著に長いスコーチ時間（ＭＳ－ｔ５）および低いムーニー粘度を有していること、ならびにそれらから得られた加硫物が、優れた摩耗値、さらには高いショアーＡ硬度、引張強度、および破断時伸び、ならびに低いｔａｎδ値（６０℃）を有していることが今や見出された。

【０１０３】

本発明のゴム混合物は、分散の問題をまったく示さなかった。加工の際のアニリンの放出も、微少であるか、またはまったくない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C08K	*5/103*	*(2006.01)*	C08K	5/103	
C08K	*5/39*	*(2006.01)*	C08K	5/39	
C08K	*5/548*	*(2006.01)*	C08K	5/548	
C08K	*9/04*	*(2006.01)*	C08K	9/04	
B60C	*1/00*	*(2006.01)*	B60C	1/00	Z

(72)発明者　ハインツ・ウンターベルク
ドイツ・４１５４０・ドルマーゲン・ヴィセントシュトラーセ・１６
(72)発明者　ヘルマン－ヨーゼフ・ヴァイデンハウプト
ドイツ・５０２５９・プルハイム・カントシュトラーセ・６・アー
(72)発明者　メラニー・ヴィーデマイヤー－ヤラト
ドイツ・４１５４０・ドルマーゲン・ハウプトシュトラーセ・６８

審査官　楠　祐一郎

(56)参考文献　欧州特許出願公開第０２６０４６５１（ＥＰ，Ａ１）
特開２００７－１６１８２２（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２７４１９７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１８８５３７（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－３００１３１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０３２４４０（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１０３９１１（ＪＰ，Ａ）
特表２０１２－５０５２８１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０３９９３５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　２１／００
Ｃ０８Ｋ　３／０４
Ｃ０８Ｋ　３／３６
Ｃ０８Ｋ　５／１０３
Ｃ０８Ｋ　５／３９
Ｃ０８Ｌ　９／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）