

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5761969号  
(P5761969)

(45) 発行日 平成27年8月12日(2015.8.12)

(24) 登録日 平成27年6月19日(2015.6.19)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 21/00 (2006.01)** CO8L 21/00  
**CO8K 3/04 (2006.01)** CO8K 3/04

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-262059 (P2010-262059)	(73) 特許権者	511004139
(22) 出願日	平成22年11月25日 (2010.11.25)		エボニック カーボンブラック ゲゼルシ
(65) 公開番号	特開2011-111623 (P2011-111623A)		ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
(43) 公開日	平成23年6月9日 (2011.6.9)		ツング
審査請求日	平成25年9月19日 (2013.9.19)		Evonik Carbon Black
(31) 優先権主張番号	10 2009 047 175.8		GmbH
(32) 優先日	平成21年11月26日 (2009.11.26)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄

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】

少なくとも1種のゴム及び少なくとも1種のカーボンブラックを含有するゴム混合物において、前記カーボンブラックが

(A) 17 ~ 75 mg / g のヨウ素価、

(B) 17 ~ 64 m<sup>2</sup> / g の S T S A 表面積 (統計的厚さ比表面積 ; statistical thickness surface area)、

(C) > 1.06 mg / m<sup>2</sup> の S T S A 表面積 (統計的厚さ比表面積 ; statistical thickness surface area) に対するヨウ素価の比、

(D) 60 ~ 160 ml / 100 g の O A N 価 (油吸着量 ; oil absorption number)、

(E) 40 ~ 110 ml / 100 g の C O A N 価 (圧縮サンプルの油吸着量 ; oil absorption number of compressed sample)、

(F) 100 nm より大きいモード、及び

(G) < 2 ppm のベンゾ ( a ) ピレン含量を有することを特徴とするゴム混合物。

【請求項 2】

前記カーボンブラックのベンゾ ( a ) ピレン含量が < 1 ppm 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】

前記カーボンブラックのベンゾ ( a ) ピレン含量が < 0.5 ppm であることを特徴とする請求項 1 記載のゴム混合物。

10

20

## 【請求項4】

前記カーボンブラックのベンゾ(a)ピレン含量が $< 0.1$  ppm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5】

前記カーボンブラックが $36 \sim 64$  m<sup>2</sup>/gのSTSA表面積(統計的厚さ比表面積; statistical thickness surface area)を有することを特徴とする請求項1から4までのいずれか1項記載のゴム混合物。

## 【請求項6】

含有されるカーボンブラックが $36 \sim 50$  m<sup>2</sup>/gのSTSA表面積(統計的厚さ比表面積; statistical thickness surface area)を有することを特徴とする請求項5記載のゴム混合物。

10

## 【請求項7】

前記カーボンブラックが $300$  nmで $> 45\%$ かつ $< 98\%$ の透過度を有することを特徴とする請求項5又は6記載のゴム混合物。

## 【請求項8】

前記カーボンブラックが $300$  nmで $> 45\%$ かつ $< 95\%$ の透過度を有することを特徴とする請求項7記載のゴム混合物。

## 【請求項9】

前記カーボンブラックが $300$  nmで $> 45\%$ かつ $< 90\%$ の透過度を有することを特徴とする請求項7記載のゴム混合物。

20

## 【請求項10】

工業的ゴム物品及び車両タイヤの製造のための請求項1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に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ゴム混合物は通常は補強性充填剤を、この混合物から製造されるエラストマー製品の機械的特性の改善のために含有する。極めて多くの場合において、工業的に製造されるカーボンブラックが補強性充填剤として適用される。工業的に製造されるカーボンブラックは、高温で制御されたプロセス条件下で炭化水素の熱分解により産生される。この条件では、痕跡量の多環式芳香族炭化水素(「polyaromatic hydrocarbons」、PAHとも呼ばれる)がこのカーボンブラック表面上に形成される。

30

## 【0003】

いくつかのPAHsは健康を損なう可能性を有する。カーボンブラック中のPAHsは確かにカーボンブラック表面に固く結合しており、したがって生物学的に使用可能ではない(Borm PJ, et. al., Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and vitro exposure of rats and lung cells to different commercial carbon blacks, Toxicology and Applied Pharmacology, 2005年6月1日; 205(2): 157-167)。にもかかわらず、EU当局また同様に適用者の側から、工業的に製造されるカーボンブラック中のPAH含量を減少させる努力が存在する。このための例は次のようなものである:

40

- EU指令(EU Directive) 2007/19/EC、これは食品と接触するプラスチック及び物品のための規則を取り扱う。この指令は、 $0.25$  mg/kgのカーボンブラックのベンゾ(a)ピレン含量のための最高限度を承認する。この指令の発効前には、カーボンブラックのためのPAHの最高限度は存在しなかった、

- EU指令2005/69/EC、これは車両タイヤの製造のためのエキステンダー

50

オイル中のPAHsの含量を取り扱う。この指令は、カーボンブラックのPAH含量を直接的には規制しない。しかしながら、EUは、PAHsの全体的な年間放出を、1998年からのUNECE - 長距離越境大気汚染条約(CLR TAP)下でのPOPプロトコルに相応して減少させるために、タイヤ製造のための使用のためのエクステンダーオイル中のPAH含量の制限を決議した。

【0004】

これらの例は、ポリマー材料中で、そしてこれによりゴム混合物中でも、PAH含量を減少させる一般的な傾向が存在することを示す。これに応じて、この材料中で使用される成分、例えばカーボンブラックのPAH含量を減少させるという一般的な傾向も存在する。カーボンブラックのPAH含量のための基準量(Leitgroesse)として特にベンゾ(a)ピレン - 以下短略してBaPとも呼ぶ - の含量が使用される。

10

【0005】

特定の枠内ではこのPAH含量は既にこの製造の間に、例えばファーネスブラックでは反応器中で影響を及ぼすことが可能である。高温及び/又は後の急冷により、PAH含量は例えば100~150ppmから25~40ppmへ減少されることができ(US4138471)。

【0006】

しかしながら反応器の運転方式により特に少ないPAH含量を達成することがうまく行かない場合には、存在するPAHの除去のためにカーボンブラックは後処理されることができ。カーボンブラック上の重縮合した芳香族炭化水素が流動床中での少なくとも10%の酸素の存在での造粒(geperlt)したファーネスブラックの熱処理により減少されることが知られている(US4,138,471)。この場合に、化合物ベンゾ(a)ピレン、ジベンズ(a,h)アントラセン又は7,12-ジメチルベンズ(a)アントラセンについてはそれぞれ2ppb未満の量が達成されることができ。

20

【0007】

更には、炭素ナノ材料上の重縮合した芳香族炭化水素を溶媒を用いた抽出により低下させることが知られている(WO03/021017)。

【0008】

更に、特に、ナフタレン、アセナフチレン、アセナフテン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、ベンゾ(a)アントラセン、クリセン、ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(k,j)フルオランテン、ジベンズ(a,h)アントラセン、インデノ(1,2,3-cd)ピレン及びベンゾ(g,h,l)ペリレンについて、10ppm未満のPAH含量を有するカーボンブラックを含有するトナーが知られている(US6,440,628)。

30

【0009】

更に、比表面積13~19m<sup>2</sup>/g及び0.25~0.28質量%の重縮合した芳香族炭化水素を有するカーボンブラック(SU899589)、又は、比表面積50~57m<sup>2</sup>/g及び0.21~0.23質量%の重縮合した芳香族炭化水素を有するカーボンブラック(SU899589)を含有するゴム混合物が知られている。

【0010】

更に、EP1102127からは、15ppm未満のPAH含量、例えば化合物、例えばベンゾピレン、アントラセン-ベンゾピレン、フェナントレン、ピレン及び類似物を有するカーボンブラックを含有するトナーが知られている。

40

【0011】

更に、US6,087,434からは、10ppm未満のPAH含量、例えば化合物、例えばナフタレン、フルオレン、フルオランテン、ピレン、クリセン、ベンゾピレン及び類似物を有するカーボンブラックを含有し、相対的な酸素含量0.2~0.4mg/m<sup>2</sup>を有する顔料調製物が知られている。

【0012】

US6,599,496からは付加的に、PAH含量が0.5ppm未満と記載されて

50

いる炭素顔料を含有する医薬的な造影剤が知られている。

【0013】

WO2008/058114には、そのPAH含量が熱処理又は抽出により1~20ppmの値に又は10ppmの値に低下されることができたカーボンブラックが記載されている。

【0014】

一方で、確かに、減少したPAH含量を有する内容物質を有するゴム混合物についての需要は上昇している。しかしながら他方では、これらゴム混合物は、使用の際に品質的な欠点を、例えば機械的な特性又は含有される充填剤の分散挙動の点で生じないことも保障されていなくてはならない。したがって、標準的に提供可能なカーボンブラックを含有するゴム混合物に対して適用技術的な欠点を示さない、PAHが少ないカーボンブラックを有するゴム混合物を提供することが望ましい。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】US4138471

【特許文献2】WO03/021017

【特許文献3】US6,440,628

【特許文献4】SU899589

【特許文献5】EP1102127

20

【特許文献6】US6,087,434

【特許文献7】US6,599,496

【特許文献8】WO2008/058114

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】Borm PJ, et al., Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and vitro exposure of rats and lung cells to different commercial carbon blacks, Toxicology and Applied Pharmacology, 2005年6月1日; 205(2): 157-167

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の課題は、PAHが少ないカーボンブラックを含有し、同時に、ゴム適用において良好な特性及び改善された分散特性を、減少していないPAH含量を有する標準カーボンブラックに対して有するゴム混合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明の主題は、少なくとも1種のゴム及び少なくとも1種のPAHが少ないカーボンブラックを含有するゴム混合物であって、このPAHが少ないカーボンブラックが、  
 (A) 17~75mg/g、有利には35~70mg/g、特に有利には40~55mg/gのヨウ素価、  
 (B) 17~64m<sup>2</sup>/g、有利には36~64m<sup>2</sup>/g、特に有利には36~50m<sup>2</sup>/gのSTSA表面積、  
 (C) >1.06mg/m<sup>2</sup>、有利には>1.08mg/m<sup>2</sup>、特に有利には>1.12mg/m<sup>2</sup>、傑出して有利には>1.15mg/m<sup>2</sup>のヨウ素価対STSA表面積の比、  
 (D) 60~160ml/100g、有利には70~140ml/100g、特に有利には110~132ml/100gのOAN価、  
 (E) 40~110ml/100g、60~100ml/100g、特に有利には70~

40

50

95 ml / 100 g の COAN 価、  
 ( F ) 100 nm より大きい、有利には 150 nm より大きい、特に有利には 160 nm より大きいモード ( Mode )、及び  
 ( G ) < 2 ppm、有利には < 1 ppm、特に有利には < 0.5 ppm、特にとりわけ有利には < 0.1 ppm、傑出して有利には < 0.05 ppm のベンゾ ( a ) ピレン含量を有することを特徴とするゴム混合物である。

【 0019 】

ゴムとしては本発明によるゴム混合物中では天然ゴムの他に合成ゴムも使用されることができる。有利な合成ゴムは例えば W. Hofmann、Kautschuktechnologie、Genter Verlag、Stuttgart 1980 に記載されている。これは特に、

- 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、例えばエマルジョン - SBR ( E - SBR ) 又は溶液 - SBR ( L - SBR ) であって、有利にはこの全ポリマーに対して 1 ~ 60 質量%、特に有利には 2 ~ 50 質量% のスチレン含量を有するもの、

- クロロプレン ( CR )、
- イソブチレン / イソプレン - コポリマー ( IIR )、並びにハロゲン化した変形、
- ブタジエン / アクリルニトリル - コポリマーであって、有利にはこの全ポリマーに対してアクリルニトリル含量 5 ~ 60 質量%、有利には 10 ~ 50 質量% を有するもの ( NBR )、

- 部分水素化又は完全水素化した NBR - ゴム ( HNBR )、
- エチレン / プロピレン / ジエン - コポリマー ( EPDM )、
- エチレン / プロピレン - コポリマー ( EPM )、
- フッ素ゴム ( FKM、FPM )、
- アクリラートゴム ( ACM )、
- シリコーンゴム ( Q )、
- クロロスルホン化ポリエチレン ( CSM )、
- エチレン - 酢酸ビニル - コポリマー ( EVM )、
- 上述したゴムであって、更に官能基を有するもの、例えばカルボキシ基、シラノール基又はエポキシ基、例えばエポキシド化 NR、カルボキシ - 官能化した NBR 又はシラノール - ( - SiOH ) 又はシロキシ - 官能化した ( - Si - OR ) SBR、並びにこのゴムの混合物を含む。

【 0020 】

本発明によるゴム混合物は有利には天然ゴム又は SBR ゴム及び場合によりジエンゴムとの混合物を含有することができる。

【 0021 】

本発明によるゴム混合物は、LKW (トラック) タイヤトレッドにおける使用のために、天然ゴム並びにジエンゴムとのその混合物を含有できる。

【 0022 】

本発明によるゴム混合物は PKW (乗用車) - タイヤトレッドにおける使用のために、SBR ゴム並びに他のジエンゴムとのその混合物を含有できる。

【 0023 】

本発明によるゴム混合物は、タイヤ基礎構造 (Reifenunterbau) のための構成要素としての使用のために SBR - ゴム、ブタジエン - ゴム又は天然ゴム並びに他のジエンゴムとのその混合物を含有できる。

【 0024 】

本発明によるゴム混合物は異形材 (Profile) における使用のために、EPD (M) ゴム並びに他のジエンゴムとのその混合物を含有できる。

【 0025 】

10

20

30

40

50

このPAHが少ないカーボンブラックは、この使用されるゴムの全量に対して、10～300 phr (parts per hundred rubber)、有利には20～200 phr、特に有利には30～160 phr、特にとりわけ有利には30～100 phrの量で使用されることができる。

【0026】

このヨウ素価はASTM D 1510に応じて測定される。

【0027】

このSTSA表面積はASTM D 6556に応じて測定される。

【0028】

このOAN価は以下パラメーター：油：パラフィン、終点測定法：手順Aを用いてASTM D 2414に応じて測定される。 10

【0029】

このCOAN価はASTM D 3493 - 06に応じて以下のパラメーター：油：パラフィンを用いて測定される。

【0030】

モード径はアグリゲート大きさ分布から算出される。

【0031】

アグリゲート粒径分布はこの場合に、ISO規格15825、第1版、2004-11-01に応じて測定され、その際以下の改変が適用される。

【0032】

ISO規格15825の段落4.6.3中の補足：このモードは質量分布曲線 (mass distribution curve) に対する。 20

【0033】

ISO規格15825の段落5.1中の補足：装置BI-DCP Particle Sizer及び付属の評価ソフトウェアdcplw32、バージョン3.81が使用され、全てはBrookhaven Instruments Corporation社、750 Blue Point Rd.、Holtsville、NY、11742で入手可能である。

【0034】

ISO規格15825の段落5.2への補足：超音波 - 制御機器GM2200、音響変換器UW2200並びにソノトロードDH13Gを使用する。超音波制御機器、音響変換器及びソノトロードは、Bandelin electronic GmbH & Co. KG、ハインリッヒシュトラッセ (Heinrichstrasse) 3-4、D-12207、ベルリンで入手できる。この場合に、超音波 - 制御機器では以下の値が調節される：パワー% = 50、サイクル = 8。これは、100ワットの調節された定格出力及び80%の調節されたパルスに相当する。 30

【0035】

ISO規格15825の段落5.2.1への補足：超音波時間は4.5分間に定められる。

【0036】

ISO規格15825の段落6.3に挙げられた定義とは逸脱して、「界面活性剤 (Surfactant)」は以下の通り定義される：「界面活性剤」は、Sigma-Aldrich Chemie GmbH、インダストリーシュトラッセ (Industriestrasse) 25、CH-9471 Buchs SG、スイス国で得られるFluka社のNonidet P 40 Substituteタイプのアニオン性界面活性剤である。 40

【0037】

ISO規格15825の段落6.5に挙げられたスピン液体 (Spinflussigkeit) の定義とは逸脱して、スピン液体は以下の通り定義されている：スピン液体の製造のためには、Flukaの表面活性剤Nonidet P 40 Substitute 0.25g (段落6.3) を脱塩水 (demineralisiertem Wasser) (段落6.1) で1000mlに 50

補充する。引き続きこの溶液のpH値を0.1 mol/lのNaOH溶液を用いて9~10に調整する。このスピン液体はこの製造後最高1週間で使用しなくてはならない。

【0038】

ISO規格15825の段落6.6に挙げた分散液体の定義とは逸脱して、分散液体は次のように定義される：分散液体の製造のためにエタノール200ml（段落6.2）及びFlukaの表面活性剤Nonidet P 40 Substitute 0.5g（段落6.3）を脱塩水（段落6.1）を用いて1000mlに補充する。引き続きこの溶液のpH値を0.1 mol/lのNaOH溶液で9~10に調整する。この分散液体はこの製造後最高1週間使用できる。

【0039】

ISO規格15825の段落7への補足：もっぱら造粒カーボンブラックが使用される。

【0040】

ISO規格15825の段落8.1、8.2、8.3中の指示は、まとめると次の指示により置き換えられる：造粒カーボンブラックはめのう乳鉢中で容易に破砕される。次いでカーボンブラック20mgを30mlのビード縁小瓶（直径28mm、高さ75mm、壁厚1.0mm）中で分散溶液20ml（段落6.6）と混合し、冷却浴（ $16 \pm 1$ ）中で4.5分間の期間（段落5.2.1）にわたり超音波（段落5.2）を用いて処理し、これにより分散溶液中で懸濁する。この超音波処理後に、この試料を5分間以内に遠心分離機中で測定する。

【0041】

ISO規格15825の段落9への補足：カーボンブラックの導入すべき密度のための値は $1.86 \text{ g/cm}^3$ である。導入すべき温度のための温度は段落10.1.1により測定される。スピン液体のタイプのためには、オプション「水性（Aqueous）」が選択される。これにより、スピン液体の密度については $0.997 \text{ (g/cc)}$ の値が、そしてスピン液体の粘度については $0.917 \text{ (cP)}$ の値が生じる。この光散乱校正をソフトウェアdcplw32において選択可能なオプションを用いて行う：ファイル = carbon.prm；ミー補正（Mie-Correction）。

【0042】

ISO規格15825の段落10.1への補足：遠心分離速度は $11000 \text{ r/分}$ に定められている。

【0043】

ISO15825の段落10.2への補足：エタノール $0.2 \text{ cm}^3$ （段落6.2）の代わりにエタノール $0.85 \text{ cm}^3$ （段落6.2）を注入する。

【0044】

ISO規格15825の段落10.3への補足：正確にスピン液体 $15 \text{ cm}^3$ （段落6.5）を注入する。引き続きエタノール $0.15 \text{ cm}^3$ （段落6.2）を注入する。

【0045】

ISO規格15825の段落10.4の指示は完全に省かれる。

【0046】

ISO規格15825の段落10.7への補足：データ記録の開始直後にスピン液体を遠心分離機中でドデカン $0.1 \text{ cm}^3$ （段落6.4）で層被覆（ueberschichten）する。

【0047】

ISO規格15825の段落10.10への補足：測定曲線がこのベースラインに1時間の間に再度達しない場合には、この測定は正確に1時間の測定時間後に中断される。変更した遠心分離回転数では新たなスタートを行わない。

【0048】

ISO規格15825の段落10.11への補足：指示に記載の測定温度の算出方法の代わりに、コンピュータープログラム中へと導入されるべき測定温度Tを次のように算出する：

10

20

30

40

50

$$T = 2 / 3 ( T e - T a ) + T a$$

[ 式中、測定前の測定室の温度を  $T a$  と、測定後の測定室の温度を  $T e$  と呼ぶ ]。この温度差は 4 を超えてはならない。

【 0 0 4 9 】

ベンゾ ( a ) ピレン ( B a P ) 含量はこの場合に以下の方法により算出され、これは全部で 22 の P A H s の測定を記載する：「 D e t e r m i n a t i o n o f P A H c o n t e n t o f c a r b o n b l a c k ; D o c k e t N r . 9 5 F - 0 1 6 3 ; 日付：1994年7月8日；C a b o t C o r p o r a t i o n , 7 5 S t a t e S t r e e t , B o s t o n , M A により提出された方法；O f f i c e o f P r e m a r k e t A p p r o v a l C e n t e r f o r F o o d S a f e t y a n d A p p l i e d N u t r i t i o n ( H F S - 2 0 0 ) , F o o d a n d D r u g A d m i n i s t r a t i o n , 2 0 0 " C " S t r e e t S . W . , W a s h i n g t o n , D . C . 2 0 2 0 4 で入手可能」。

10

【 0 0 5 0 】

波長 3 0 0 n m での透過度はこの場合に > 4 5 % かつ < 9 8 %、有利には > 4 5 % かつ < 9 5 %、特に有利には > 4 5 % かつ < 9 0 % であることができる。

【 0 0 5 1 】

波長 3 0 0 n m での透過度は A S T M D 1 6 1 8 - 0 4 により測定され、その際この評価は慣用の 4 2 5 n m の代わりに 3 0 0 n m の波長で行われる。

【 0 0 5 2 】

この P A H が少ないカーボンブラックは、ガスブラック、ランプブラック ( F l a m m r u s s )、プラズマカーボンブラック、サーマルブラック又は有利にはファーネスブラックであることができる。

20

【 0 0 5 3 】

この P A H が少ないカーボンブラックは表面変性されておらず、かつ、後処理されていないことができる。

【 0 0 5 4 】

この P A H が少ないカーボンブラックの p H 値は > 5、有利には > 8 であることができる。

【 0 0 5 5 】

この場合にこの p H 値は A S T M D 1 5 1 2 により測定される。

30

【 0 0 5 6 】

本発明によるゴム混合物は、ケイ酸、有利には沈降シリカを含むことができる。

【 0 0 5 7 】

本発明によるゴム混合物は、オルガノシラン、例えばピス ( トリエトキシシリルプロピル ) ポリスルフィド又は ( メルカプトオルガニル ) アルコキシシランを含むことができる。

【 0 0 5 8 】

本発明によるゴム混合物はゴム助剤を含むことができる。

【 0 0 5 9 】

本発明によるゴム混合物は更なるゴム助剤を含むことができ、これは例えば反応促進剤、老化保護剤、熱安定剤、光保護剤、オゾン保護剤、加工助剤、可塑剤、粘着性付与剤、発泡剤、着色剤、顔料、ロウ、エキстенダー、有機酸、遅延化剤、金属酸化物並びに活性化剤、例えばジフェニルグアニジン、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、アルコキシ末端化ポリエチレングリコール又はヘキサントリオールであり、これはゴム工業で知られている。

40

【 0 0 6 0 】

このゴム助剤は、特に使用目的に適合している通常量で使用されるすることができる。通常量は例えば、ゴムに対して 0 . 1 ~ 5 0 p h r の量であることができる。

【 0 0 6 1 】

50

架橋剤としては、硫黄、有機硫黄ドナー又はラジカル形成剤を使用することができる。

【0062】

本発明によるゴム混合物は更に加硫促進剤を含有できる。

【0063】

適した加硫促進剤のための例は、メルカプトベンズチアゾール、スルフェンアミド、グアニジン、チウラム、ジチオカーバマート、チオ尿素及びチオカーボナートであることができる。

【0064】

加硫促進剤及び架橋剤は、ゴムに対して0.1~10phr、有利には0.1~5phrの量で使用されることができる。

10

【0065】

ゴムと、充填剤、場合によりゴム助剤及び場合によりオルガノシランとのブレンドは通常の混合装置中で、例えばロール、内部混合機及び混合押出機中で実施されることができる。通常はこのようなゴム混合物は内部混合機中で製造されることができ、その場合にまずは1以上の相次ぐ熱機械的混合工程において、ゴム、カーボンブラック、場合によりケイ酸及び場合によりオルガノシラン及びゴム助剤は100~180で混入される。この場合に個々の成分の添加順序及び添加時間点は、得られる混合物特性に対して決定的に作用することができる。このように得られたゴム混合物は次いで通常は内部混合機中で又はロールで40~130、有利には50~120で、架橋化学薬品と混合され、後続のプロセス工程のために、例えば成形及び加硫のためにいわゆる粗製混合物へと加工されることができる。

20

【0066】

本発明によるゴム混合物の加硫は、80~230、有利には130~200の温度で、場合により2~200barの圧力下で行うことができる。

【0067】

本発明によるゴム混合物は、成形体又は押出物の製造のために、例えば空気タイヤ、タイヤトレッド、ケーブル外被、チューブ(Schlauch)、駆動ベルト、コンベヤーバンド、ロール被覆、タイヤ、靴ソール、シーリングリング、異形材及び制動エレメントの製造のために使用されることができる。

【0068】

本発明によるゴム混合物は、これが一方では内容物質としてPAHが少ないカーボンブラックを含有するが、しかしながら他方では良好な機械的特性を有するか又は完成した加硫体において傑出した適用技術的特性を生じるという利点を有する。更に本発明によるゴム混合物は、PAHが少ないカーボンブラックの極めて良好な分散を示す。

30

【実施例】

【0069】

使用されるカーボンブラックのカーボンブラック分析的性質は第1表に記載されている。

【0070】

第1表

40

【表 1】

カーボンブラック		カーボンブラック A	カーボンブラック B
ヨウ素価	mg/g	42,6	43,8
STSA	m <sup>2</sup> /g	40,1	37,6
ヨウ素価 /STSA	mg/m <sup>2</sup>	1,06	1,16
OAN	ml/100g	119,0	124,5
COAN	ml/100g	83,9	82,2
透過度 300nm	%	26,3	85,0
モード	nm	162	171
ベンゾ (a) ピレン	ppm	2,83	0,03

10

20

## 【0071】

カーボンブラックAは、Evonik Degussa GmbHのCorax<sup>(R)</sup> N 550である。カーボンブラックBはEvonik Degussa GmbHのEB542RPである。

## 【0072】

実施例1(天然ゴムを基礎とするゴム混合物)

天然ゴム混合物のために使用した処方は次の第2表に挙げられている。この場合に単位phrは、使用される粗製ゴム100部に対する質量部を意味する。

30

## 【0073】

ゴム混合物の製造のための一般的な方法及びその加硫体は書物「Rubber Technology Handbook」、W. Hofmann、Hanser出版社 1994に記載されている。

## 【0074】

第2表：

【表 2】

	phr
工程 1	
SMR 10	
ML4=60-70	100,0
カーボンブラック	52,0
ステアリン酸	3,0
ZnO	3,0
Vulkanox <sup>®</sup> 4020	1,0
Vulkanox <sup>®</sup> HS	1,0
Protector <sup>®</sup> G3108	1,0
工程 2	
バッチ工程 1	
硫黄	1,5
Rhenogran <sup>®</sup> TBBS-80	1,2

10

## 【0075】

天然ゴム SMLR10 ML4=60-70とは、SMR10であり、これは混入プロセス前に通常の方法に応じて練りロール機で素練りされ、かつ、素練り後に少なくとも24時間、しかし最高で1週間室温で中間貯蔵される。このML1+4(100) - 素練りされたSMR10の値は、この場合に60~70の範囲内にある。このML1+4 - 値はDIN53523/3に応じて測定される。

20

## 【0076】

Vulkanox<sup>(R)</sup> 4020は、Lanxess AG社の老化保護剤6PPDである。Vulkanox<sup>(R)</sup> HSは、Lanxess AG社の老化保護剤TMQである。Protector<sup>(R)</sup> G3108は、Paramelt B.V.社のオゾン保護剤である。Rhenogran<sup>(R)</sup> TBBS-80はタイプTBBSの加硫促進剤であり、これは80%の作用物質を含み、Rhein-Chemie GmbHのものである。

30

## 【0077】

このゴム混合物は内部混合機中で第3表中の混合規則に応じて製造される。

## 【0078】

第3表

【表 3】

工程 1		
調節		
混合機	Werner und Pfleiderer GK 1,5N	
回転数	65 rpm	
スタンピング圧	5,5 bar	
空体積	1,6 l	
充填度	0,70	
流れ温度	70 °C	
混合過程		10
0 ~ 1 min	天然ゴム	
1 ~ 2 min	1/2 カーボンブラック	
2 ~ 5 min	1/2 カーボンブラック, ステアリン酸, ZnO, Vulkanox, 保護剤	
5 min	清浄化	
5 ~ 6 min	混合及び搬出	
バッチ温度	145 - 155°C	
貯蔵	24 h、室温で	
工程 2		20
調節		
混合機	Werner und Pfleiderer GK 1,5N	
回転数	40 rpm	
スタンピング圧	5,5 bar	
空体積	1,6 l	
充填度	0,68	
流れ温度	60 °C	
混合過程		
0 ~ 2 min	バッチ 工程 1, 硫黄, TBBS-80	
バッチ温度	100 - 110°C	30
2 min	搬出及び実験室混合練りロール機 Troester WNU 1で (直径 150 mm, 長さ 350 mm, 流れ温度 40/50°C, UPM 17/21) 練生地形成 均質化 : 3* 左, 3* 右 切断及び畳む並びに 3* 広いロールギャップで (6 mm) 及び 3* 狭いロールギャップで (3 mm) 落とす 練生地はがす	40
バッチ温度	< 110°C	

【0079】

第4表中では、ゴム試験のための方法がまとめられている。

【0080】

第4表

【表 4】

物理的テスト/条件	規格
リング1/ロッド2での引張試験 引張強度 (MPa) 100% 伸びでの応力値 (MPa) 300% 伸びでの応力値 (MPa) 破断伸び (%)	, 23°C DIN 53504, ISO 37
Goodrich-フレキシメーターテスト 0,175 inch ストローク, 2 h, 23 °C 刺入れ温度 (°C)	DIN 53533, ASTM D 623 A
ショア硬度 , 23°C ショア A	DIN 53505

10

## 【0081】

分散物の測定のための方法：

分散係数を、メダリア校正 (Medaliakorrektur) を含む表面トポグラフィを用いて測定する ([A. Wehmeier, "Filler Dispersion Analysis by Topography Measurements" Technical Report TR 820, Degussa AG, Advanced Fillers and Pigments Division]、["Entwicklung eines Verfahrens zur Charakterisierung der Füllstoffdispersion in Gummimischungen mittels einer Oberflächentopographie" 20

A. Wehmeier; ミュンスター専門単科大学での1998年の学位論文、専門分野化学工学でのシュタインフュート (Steinfurt) 科]、並びに [特許出願 DE 19917975])。この方法から測定可能な分散係数は、光学的に測定した分散係数を用いた測定係数 (Bestimmtheitsmass) > 0.95 と相関しており、これは例えば Deutschen Institut fuer Kautschuktechnologie e. V.、ハノーファー/ドイツ国により測定される通りである (H. Geisler, "Bestimmung der Mischguete, DIK-Workshop で提供、1997年11月27、28日、ハノーファー/ドイツ国)。しかしながらこの場合には、分散形数は挙げられておらず、同様にこの方法において記載されたピーク表面積 (%) である。この場合には、分散が良好であるほど、このピーク表面積はより小さい。 30

## 【0082】

この第5表は、天然ゴム中でのゴム工業的試験の結果を示す。この混合物の加硫化時間は150 で15分間である。

## 【0083】

第5表

【表 5】

ゴム混合物		比較ゴム混合物1	本発明によるゴム混合物1
次のものを含有するゴム混合物		カーボンブラックA	カーボンブラックB
リング1での引張試験			
引張強さ	MPa	20,0	18,9
100% モジュラス	MPa	2,6	2,6
300% モジュラス	MPa	13,6	13,3
破断伸び	%	456	437
ショアA硬度	-	61	62
粘弾特性			
Goodrich フレキシメーター 0,175 inch/2 h 刺入れ温度	°C	70	67
分散			
ピーク表面	%	2,3	0,8

10

20

30

## 【0084】

第5表中のゴム工業的データは、PAHが少ないカーボンブラックを含有する本発明によるゴム混合物1が、標準的なカーボンブラックを含有する比較ゴム混合物1と同様の比較可能な良好な適用技術的な特性(Wertebild)を示すことを示す。更に、本発明によるゴム混合物1中の分散は改善されており、これはより少ないピーク表面積により示される通りである。

## 【0085】

実施例2(EPMをベースとするゴム混合物)

EPM混合物のために使用した処方は次の第6表に挙げられている。

40

## 【0086】

第6表:

【表 6】

工程 1	
Buna® EP G 5455	150
カーボンブラック	130
ステアリン酸	2
ZnO	5
Lipoxol® 4000	2
Sunpar 150	50
工程 2	
Vulkacit®	
Merkapto C	1
Rhenocure® TP/S	2
粉碎硫黄(Mahlschwefel)	1,5
Perkacit TBZTD-PDR-D	1,2

10

## 【0087】

Buna<sup>(R)</sup> EP G 5455は、50 phrのパラフィン性油で増量 (verstrecken) された Lanxess AG社のEPDMゴムである。Lipoxol<sup>(R)</sup> 4000は、Sasol Deutschland GmbHで入手可能な、分子量4000g/molを有するポリエチレングリコールである。Sunpar 150は、Sun Oil Companyの鉱物性の、パラフィン性のプロセス油である。

## 【0088】

20

加硫促進剤Vulkacit<sup>(R)</sup> Merkapto CはMBTであり、これはLanxess AGで入手可能である。加硫促進剤Rhenocure<sup>(R)</sup> TP/Sは、亜鉛ジブチルジチオホスファート (ZDBP) であり、これはRheinChemieで入手可能である。加硫促進剤Perkacit TBZTD-PDR-Dは、Flexsys N.V.社のTBZTDである。

## 【0089】

このゴム混合物は内部混合機中で第7表中の混合規則に応じて製造される。

## 【0090】

第7表

【表 7】

工程 1		
調節		
混合機	Werner und Pfleiderer GK 1,5E	
回転数	40 rpm	
スタンピング圧	5,5 bar	
空体積	1,58 l	
充填度	0,55	
流れ温度	50 °C	
混合過程		
0 ~ 1 min	ポリマー	
1 ~ 3 min	カーボンブラック, ZnO, ステアリン酸, Lipoxol, Sunpar 150	
3 min	清浄化	
3 ~ 4 min	混合及び搬出	
バッチ温度		80 - 120 °C
貯蔵		24 h、室温で
工程 2		
調節		
混合機	Werner und Pfleiderer GK 1,5E	
回転数	40 rpm	
スタンピング圧	5,5 bar	
空体積	1,58 l	
充填度	0,53	
流れ温度	50 °C	
混合過程		
0 ~ 1 min	バッチ 工程 1	
1 ~ 2 min	促進剤, 硫黄	
2 min	搬出及び実験室混合練りロール機 Troester WNU 1で	
	(直径 150 mm, 長さ 350 mm,	
	流れ温度 40/50 °C, UPM 17/21)	
	練生地形成	
	均質化 :	
	3* 左, 3* 右 切断及び畳む並びに	
	6* 広いロールギャップで (6 mm) 及び	
	6* 狭いロールギャップで (3 mm) 落とす (stürzen)	
	練生地はがす	
バッチ温度	< 110 °C	

10

20

30

40

## 【0091】

第8表は、ゴム工業試験の結果を示す。この混合物の加硫時間は10分間で170である。

## 【0092】

第8表

【表 8】

ゴム混合物		比較ゴム混合物 2	本発明によるゴム混合物 2
次のものを 含有するゴム混合物		カーボンブラックA	カーボンブラックB
ロッド2での引張試験			
引張強さ	MPa	14,5	13,2
100% モジュラス	MPa	4,3	3,8
300% モジュラス	MPa	11,4	9,4
破断伸び	%	417	441
ショアA硬度	-	63	61
分散			
ピーク表面	%	5,2	0,4

10

20

## 【0093】

第8表中のゴム工業的データは、PAHが少ないカーボンブラックを含有する本発明によるゴム混合物2が、標準的なカーボンブラックを含有する比較ゴム混合物2と同様の比較可能な良好な適用技術的な特性を示すことを示す。更に、本発明によるゴム混合物2中の分散は改善されており、これはより少ないピーク表面積により示される通りである。

30

## フロントページの続き

- (74)代理人 100112793  
弁理士 高橋 佳大
- (74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812  
弁理士 篠 良一
- (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 ヨアヒム フレーリヒ  
ドイツ連邦共和国 ノイマルクト オーベラー レーラー ヴェーク 46 アー
- (72)発明者 パウル ディーター メサー  
ドイツ連邦共和国 ブリュール ボンシュトラーセ 490
- (72)発明者 ミハエル ヴァースクラート  
ドイツ連邦共和国 ボアンハイム ケーニヒスベルガー シュトラーセ 17
- (72)発明者 ルイス モリナーリ  
イタリア国 ラヴェンナ(ラヴェンナ) ヴィア マルタ 44
- (72)発明者 ヴァンニ ヴィタリ  
イタリア国 チェザーナ(フォルリ-チェゼーナ) ヴィア チェルキア デレ ヴィーニエ

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開2009-155501(JP,A)  
特開2009-113794(JP,A)  
特表2010-509466(JP,A)  
国際公開第2008/058114(WO,A1)  
特開2000-255207(JP,A)  
特開2011-174069(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14  
C08K 3/00 - 3/40