

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4937503号
(P4937503)

(45) 発行日 平成24年5月23日 (2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012.3.2)

(51) Int. Cl.	F I	
C09C 1/56 (2006.01)	C09C 1/56	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A
C08K 9/04 (2006.01)	B60C 1/00	Z
C08L 21/00 (2006.01)	C08K 9/04	
C09C 3/08 (2006.01)	C08L 21/00	

請求項の数 10 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-229884 (P2004-229884)	(73) 特許権者	511004139
(22) 出願日	平成16年8月5日 (2004.8.5)		エボニック カーボンブラック ゲゼルシ
(65) 公開番号	特開2005-60697 (P2005-60697A)		ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
(43) 公開日	平成17年3月10日 (2005.3.10)		ツング
審査請求日	平成19年5月31日 (2007.5.31)		Evonik Carbon Black
(31) 優先権主張番号	10336575.3		GmbH
(32) 優先日	平成15年8月8日 (2003.8.8)		ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ッハー ショセー 4
前置審査			Rodenbacher Chausse
			e 4, D-63457 Hanau,
			Germany
		(74) 代理人	100099483
			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】 有機基を有するカーボンブラック、その製法、該カーボンブラックを含有するゴムコンパウンド、その製法、その使用およびこれからなる成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴムコンパウンド用の、有機基を有するカーボンブラックにおいて、有機基がチオシアネート基を含有し、チオシアネート基を有する有機基が、N-（4-チオシアネートアルキル）-スクシンイミド基、N-（4-チオシアネートアリール）-スクシンイミド基、N-（4-チオシアネートアルキル）-アミド基またはN-（4-チオシアネートアリール）-アミド基であることを特徴とする、ゴムコンパウンド用の、有機基を有するカーボンブラック。

【請求項 2】

有機基がN-（4-チオシアナト-フェニル）-スクシンイミド基またはN-（4-チオシアナト-フェニル）-アミド基である、請求項 1 記載の有機基を有するカーボンブラック。

【請求項 3】

請求項 1 記載の有機基を有するカーボンブラックの製法であって、カーボンブラックを、芳香族系の構成成分ではないC-C二重結合または三重結合を含有し、このC-C二重結合および三重結合が少なくとも1個の置換基により活性化されている有機化合物と反応させ、かつこの有機化合物が少なくとも1個のチオシアネート基を含有する、カーボンブラックの製法。

【請求項 4】

請求項 1 記載の有機基を有するカーボンブラックの製法であって、カーボンブラックを

10

20

ジアゾニウム塩と反応させ、このジアゾニウム塩がチオシアネート基を含有する、カーボンブラックの製法。

【請求項 5】

ゴムまたはゴムの配合物および請求項 1 記載の有機基を有するカーボンブラックを含有することを特徴とする、ゴムコンパウンド。

【請求項 6】

有機基を有するカーボンブラックがゴム 100 質量部に対して、10～150 質量部の量で使用される、請求項 5 記載のゴムコンパウンド。

【請求項 7】

請求項 5 記載のゴムコンパウンドの製法であって、ゴムまたはゴムの配合物および有機基を有するカーボンブラックを混合装置中で混合することを特徴とする、ゴムコンパウンドの製法。

10

【請求項 8】

請求項 5 記載のゴムコンパウンドの使用であって、空気タイヤ、タイヤトレッド、ケーブル外装、チューブ、駆動ベルト、コンベヤベルト、ロールカバー、タイヤ、靴底、シーリング、異形材または制動要素への、ゴムコンパウンドの使用。

【請求項 9】

請求項 5 記載のゴムコンパウンドから、加硫により得られる、成形体。

【請求項 10】

動剛性および 60℃での損失係数 $\tan \delta$ が、未変性の出発カーボンブラックを含有するゴムコンパウンドに比べて改善されていることを特徴とする、請求項 5 記載のゴムコンパウンド。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はカーボンブラック、その製法並びにその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

DE10012783 から有機基を有するカーボンブラックは公知である。その際、有機基は少なくとも 1 個の置換した C—C—単結合または C—C—二重結合を有し、この C—C—単結合または C—C—二重結合の 2 個の炭素原子を介してカーボンブラックと結合しており、C—C—単結合または C—C—二重結合の炭素原子の少なくとも 1 個は少なくとも 1 つの活性化置換基を含有する。

30

【0003】

EP05695032 からは、ジアゾニウム塩の電気化学的還元による芳香族基での炭素含有材料の表面変性ための方法が公知である。

【0004】

更に、有機基をジアゾニウム塩を介して炭素含有材料と結合させることにより (WO96/18690)、または有機基をラジカル形成剤と反応させることにより (Ohkita K., Tsubokawa N., Saitoh E., Carbon 16 (1978) 41, DE10012784. 3)、カーボンブラックに結合させることにより、カーボンブラックに有機基を付与することは公知である。

40

【0005】

公知カーボンブラックの欠点は、ゴムコンパウンド中に表面変性カーボンブラックを使用する際に、ヒステレシス（転がり抵抗と相関）および／または動剛性（取扱い適正と相関）を悪くするということである。

【特許文献 1】 DE10012783

【特許文献 2】 EP05695032

【特許文献 3】 WO96/18690

【特許文献 4】 DE10012784. 3

50

【非特許文献1】Ohkita K., Tsubokawa N., Saitoh E., Carbon 16 (1978) 41

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、ゴムコンパウンド中で高いかまたは同程度の動剛性 ($E^* 60^\circ\text{C}$) および同時に減少したヒステレシス ($\tan \delta 60^\circ\text{C}$) を有するカーボンブラックを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の対象は、有機基がチオシアネート基を含有することを特徴とする、有機基を有するカーボンブラックである。

10

【0008】

特別な実施形においては、有機基はチオシアネートアルキル基、またはチオシアネートアリール基であり、特にN-(4-チオシアネートアルキル)-スクシンイミド基、N-(4-チオシアネートアリール)-スクシンイミド基、N-(4-チオシアネートアルキル)-アミド基またはN-(4-チオシアネートアリール)-アミド基であり、特に有利には、N-(4-チオシアナト-フェニル)-スクシンイミド基またはN-(4-チオシアナト-フェニル)-アミド基である。アルキル基は炭素原子1~20個を有する分枝または非分枝の飽和または不飽和の二価の炭化水素であってよい。アリール基はフェニル基またはナフチル基であってよい。

20

【0009】

本発明のその他の対象は本発明による有機基を有するカーボンブラックの製法であり、この製法はカーボンブラックを、芳香族系の構成成分ではないC-C二重結合または三重結合を有し、このC-C二重結合または三重結合が少なくとも1つの置換基により活性化されている有機化合物と反応させること、およびこの有機化合物がチオシアネート基を少なくとも1つ有していることを特徴とする。

【0010】

活性化置換基がアクセプター置換基であってよい。アクセプター置換基は-COOR、-CO-R、-CN、-SO₂R、-SO₂OR、-CO-X-CO- (ここで、R=H、-NH-R¹、アルキル、アリールまたは官能化アルキルまたはアリールであり、X=OまたはN-R¹であり、R¹=アルキル、Yにより官能化されたアルキル基、ポリマー、環状有機基、アリールまたは式Ar-Y_n (n=1~5) であるYにより官能化されたアリール基であり、Y=-OH、-SH、-SO₃H、-SO₃M、-B(OH)₂、-O(CH₂-CH₂-O)_nH、-COOH、-NH₂、-NR₂、-N((CH₂-CH₂-O)_nH)₂、CON((CH₂-CH₂-O)_nH)₂、トリアルコキシシリル、ペルフルオロアルキル、R¹、-NH₃⁺、-NR₃⁺-SO₂-NR₂、-NO₂、-Cl、-CO-NR₂、-SS-または-SCNであり、M=金属、例えばアルカリ⁺またはアルカリ土類⁺⁺、またはNR₂₄⁺ (ここでR²=H、アルキルまたはアリールである) である) である) である。

30

【0011】

特別な実施形においては、有機化合物はチオシアネートアルキル基、またはチオシアネートアリール基を、特にN-(4-チオシアネートアルキル)-スクシンイミド基、N-(4-チオシアネートアリール)-スクシンイミド基、N-(4-チオシアネートアルキル)-アミド基またはN-(4-チオシアネートアリール)-アミド基を有しており、特に有利には、N-(4-チオシアナト-フェニル)-スクシンイミド基またはN-(4-チオシアナト-フェニル)-アミド基を有している。

40

【0012】

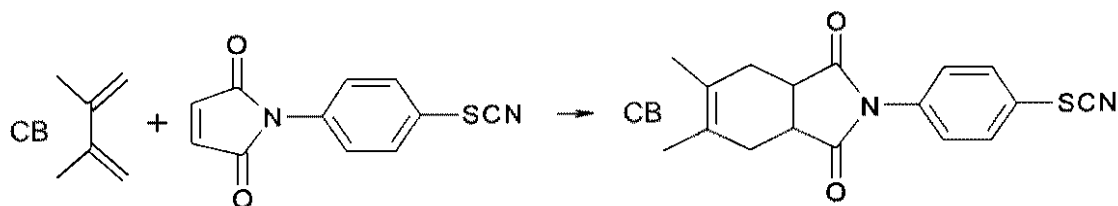
本発明による有機基を有するカーボンブラックは出発カーボンブラックとN-(4-チオシアナト-フェニル)-マレイン酸イミドまたはN-(4-チオシアナト-フェニル)-マレイン酸アミドとを反応させることにより製造することができる。可能な反応工程は

50

次のようである：

【0013】

【化1】



CB = カーボンブラック

10

N-(4-チオシアナト-フェニル)-マレイン酸イミドもしくはN-(4-チオシアナト-フェニル)-マレイン酸アミドはマレイン酸無水物およびロダノアニリン (Rhodaniline) から製造することができる。

【0014】

出発カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、ガスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、プラズマブラック、インバーションブラック、DE19521565およびDE19839925から公知、Si含有カーボンブラック、WO98/45361またはDE19613796から公知、または金属含有カーボンブラック、WO98/42778から公知、アークブラックおよび化学的製法の副生成物であるカーボンブラックを使用することができる。カーボンブラックは、前反応により、例えば酸化により、活性化される。有色カーボンブラックを使用することもできる。その他のカーボンブラックも使用することができる。その他のカーボンブラックは次のものであってよい：導電性カーボンブラック、UV安定化用カーボンブラック、ゴム以外の系中、例えばビスマス、プラスチック中への充填剤としてのカーボンブラック、還元剤としてのカーボンブラック、冶金学における。

20

【0015】

その他の本発明による有機基を有するカーボンブラックの製法は、カーボンブラックをジアゾニウム塩と反応させること、およびこのジアゾニウム塩がチオシアネート基を含有することを特徴とする。

30

【0016】

このジアゾニウム塩は第一アミンと亜硝酸ナトリウムとを、有利に酸性溶液中で反応させることにより製造することができる。第一アミンとしては、例えば4-チオシアナトアニリンを使用することができる。

【0017】

その他の本発明による対象は、ゴムコンパウンドであり、これはゴムまたはゴムの配合物および本発明による有機基を有するカーボンブラックを含有することを特徴とする。

【0018】

ゴムとしては天然ゴムおよび／または合成ゴムを使用することができる。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。これらは特に、

40

- － ポリブタジエン (BR)
- － ポリイソプレン (IR)
- － スチレン含量1～60質量%、有利に5～50質量%を有するスチレン／ブタジエン-コポリマー (SBR)
- － イソブチレン／イソプレン-コポリマー (IIR)
- － アクリロニトリル含量5～60質量%、有利に10～50質量%を有するブタジエン／アクリロニトリル-コポリマー (NBR)
- － エチレン／プロピレン／ジエン-コポリマー (EPDM)

並びにこれらのゴムの配合物を包含することができる。

50

【0019】

有利な実施形において、ゴムは硫黄で加硫可能であるのがよい。

【0020】

このゴムコンパウンドは有機基を有するカーボンブラックを10～150質量部含有していてよく、この際この質量部はゴム100質量部に関するものである。

【0021】

ゴムコンパウンドは使用した充填材の量に対してオルガノシランを0.1～15質量%の量で含有することができる。オルガノシランとしてはアルキルシラン、例えばオクチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシランまたはオクチルトリエトキシシラン、またはオルガノポリスルファンシラン、例えばビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファンまたはビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルファンを使用することができる。

10

【0022】

本発明によるゴムコンパウンドはその他の公知のゴム助剤、例えば架橋剤、加硫促進剤、反応促進剤、反応遅延剤、老化防止剤、安定化剤、加工助剤、可塑剤、ワックス、金属酸化物並びに活性化剤、例えばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコールまたはヘキサントリオールを含有していてよい。

【0023】

ゴム助剤は、特に使用目的に応じた通常量で使用する事ができる。通常量とは、例えばゴムに対して0.1～50質量%の量である。架橋剤としては硫黄または有機の硫黄供与剤を使用することができる。

20

【0024】

更に、本発明によるゴムコンパウンドは加硫促進剤を含有していてよい。好適な加硫促進剤の例は、メルカプトベンゾチアゾール、スルフェンアミド、グアニジン、チウラム、ジチオカルバメート、チオ尿素およびチオカルボネートである。加硫促進剤および硫黄は使用したゴムに対して0.1～10質量%、有利に0.1～5質量%の量で使用する事ができる。

【0025】

本発明のその他の対象は、本発明によるゴムコンパウンドの製法であり、この製法はゴムまたはゴムの配合物および本発明による有機基を有するカーボンブラックを混合装置中で混合することを特徴とする。

30

【0026】

ゴムと本発明による有機基を有するカーボンブラック、場合によりゴム助剤およびオルガノシランとの混合は、常用の混合装置、例えばロール、密閉式ミキサー、混合押出機中で実施することができる。通常そのようなゴムコンパウンドは密閉式ミキサー中で製造することができ、その際最初に1つのまたは複数の連続する熱化学的混合工程でゴム、充填材およびゴム助剤を100～170℃で混和する。その際、個々の成分の供給順序および供給時点は得られるコンパウンド特性に決定的に影響を与える。通常、そのように得られたゴムコンパウンドを40～110℃で、密閉式ミキサー中でまたはロール上で架橋剤と混合し、引き続く工程、例えば成形および加硫のための、いわゆる原料コンパウンドに加工する。

40

【0027】

本発明によるゴムコンパウンドの加硫は、温度80～200℃、有利に130～180℃で、場合により圧力10～200バールで行うことができる。

【0028】

本発明によるゴムコンパウンドは成形体、例えば空気タイヤ、タイヤトレッド、ケーブル外装、チューブ、駆動ベルト、コンベヤベルト、ロールカバー、タイヤ、靴底、シールリング、異形材および制動要素の製造のために使用することができる。

【0029】

本発明のその他の対象は、加硫により本発明によるゴムコンパウンドから得られる成形

50

体である。

【0030】

本発明によるゴムコンパウンドは未変性の出発カーボンプラックを含有するゴムコンパウンドに対して、動剛性が同じかまたは高く（同じかまたはより良好な取扱い適正）かつ同時に60℃での損失係数 $\tan \delta$ （ヒステレシス）が低下する（低い転がり抵抗）という利点を有する。

【実施例】

【0031】

例1：

本発明による有機基を有するカーボンプラックをN-（4-チオシアナトフェニル）-マレイン酸アミドとカーボンプラックとを乾燥配合物の形で反応させることにより製造する。

10

【0032】

カーボンプラックN 220 500 gおよびN-（4-チオシアナトフェニル）-マレイン酸アミド100 gをミキサー中で5分間混合し、引き続き180℃でマッフル炉中で5時間調温処理する。調温処理の終了後、カーボンプラックを10分割し、それぞれをアセトン1 l中に懸濁させ、吸引濾過し、アセトンで洗浄し、かつ乾燥する。

【0033】

生成物を反応の後に粉砕して、粉末にする。

【0034】

変換率：70%（使用したN-（4-チオシアナトフェニル）-マレイン酸アミドに対して）。

20

【0035】

例2：

本発明による有機基を有するカーボンプラックをN-（4-チオシアナトフェニル）-マレイン酸アミドとカーボンプラックとを溶液の形で反応させることにより製造する。

【0036】

カーボンプラックN 220 500 gをアセトン10 l中の4-ロダノアニリンのマレイン酸アミド34 gの溶液中に懸濁させる。次いで、溶剤を留去する。残留するカーボンプラック-試薬-配合物を180℃でマッフル炉中で5時間調温処理する。調温処理の終了後、カーボンプラックを10分割し、それぞれをアセトン1 l中に懸濁させ、吸引濾過し、アセトンで洗浄し、かつ乾燥する。

30

【0037】

生成物を反応の後に粉砕して、粉末にする。

【0038】

変換率：82%（使用したN-（4-チオシアナトフェニル）-マレイン酸アミドに対して）。

【0039】

例3：

本発明による有機基を有するカーボンプラックをN-（4-チオシアナトフェニル）-マレイン酸アミドとカーボンプラックとを溶液の形で反応させることにより製造する。

40

【0040】

カーボンプラックN 220 500 gをアセトン10 l中の4-ロダノアニリンのマレイン酸アミド67 gの溶液中に懸濁させる。次いで、溶剤を留去する。残留するカーボンプラック-試薬-配合物を180℃でマッフル炉中で5時間調温処理する。調温処理の終了後、カーボンプラックを10分割し、それぞれをアセトン1 l中に懸濁させ、吸引濾過し、アセトンで洗浄し、かつ乾燥する。

【0041】

生成物を反応の後に粉砕して、粉末にする。

【0042】

50

変換率：87%（使用したN-（4-チオシアナトフェニル）-マレイン酸アミドに対して）。

【0043】

例4：

本発明による有機基を有するカーボンブラックをN-（4-チオシアナトフェニル）-マレイン酸アミドとカーボンブラックとを溶液の形で反応させることにより製造する。

【0044】

カーボンブラックN 220 500 gをアセトン10 l中の4-ロダノアニリンのマレイン酸アミド100 gの溶液中に懸濁させる。次いで、溶剤を留去する。残留するカーボンブラック-試薬-配合物を180℃でマッフル炉中で5時間調温処理する。調温処理の終了後、カーボンブラックを10分割し、それぞれをアセトン1 l中に懸濁させ、吸引濾過し、アセトンで洗浄し、かつ乾燥する。

10

【0045】

生成物を反応の後に粉砕して、粉末にする。

【0046】

変換率：70%（使用したN-（4-チオシアナトフェニル）-マレイン酸アミドに対して）。

【0047】

比較例1：

DE10012783による、溶液中でのOH-表面変性カーボンブラックの製造

20

カーボンブラックN 220 500 gをアセトン10 l中の4-ヒドロキシアニリンのマレイン酸アミド100 gの溶液中に懸濁させる。溶剤を留去する。残留するカーボンブラック-試薬-配合物を180℃でマッフル炉中で5時間調温処理する。調温処理の終了後、カーボンブラックを10分割し、それぞれをアセトン1 l中に懸濁させ、吸引濾過し、アセトンで洗浄し、かつ乾燥する。

【0048】

生成物を反応の後に粉砕して、粉末にする。

【0049】

変換率：70%。

【0050】

30

比較例2：

DE10012783による、N-（4-スルファモイルフェニル）-マレイン酸アミドとカーボンブラックとの乾燥配合物の形での反応による表面変性カーボンブラックの製造。

【0051】

カーボンブラックN 220 500 gおよびN-（4-スルファモイルフェニル）-マレイン酸アミド70 gをミキサー中で5分間混合し、引き続き180℃で5時間調温処理する。生成物を反応の後に粉砕して、粉末にする。

【0052】

変換率：59%（使用したN-（4-スルファモイルフェニル）-マレイン酸アミドに対して）。

40

【0053】

例5：

ゴムコンパウンド

ゴムコンパウンドのために使用した組成は第1表中に記載されている。その際、単位phrは使用した生ゴムの100部に対する質量割合である。ゴムコンパウンドおよびその加硫体の一般的製法は次の刊行物中に記載されている：“Rubber Technology Handbook”，W. Hofmann, Hanser Verlag 1994。

【0054】

【表 1】

第 1 表

物質	比較配合物 1 [phr]	比較配合物 2 [phr]	配合物 3 [phr]
工程 1			
Buna SBR 1500	100	100	100
カーボンブラック N 220	60	—	—
比較例 1	—	60	—
本発明による有機基を有する カーボンブラック (例 1 による)	—	—	60
ZnO RS	3	3	3
Edenor ST1 GS	2	2	2
Protektor G3108	1	1	1
工程 2			
工程 1 からのバッチ			
工程 3			
工程 2 からのバッチ			
Vulkacit CZ	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5

【0055】

ポリマーBuna SBR 1500は、Buna SOW Leuna Olefinverbund GmbH社のスチレン含量23.5%および100℃で粘度ML(1+4) 50を有する乳化重合したSBR-コポリマーである。

【0056】

ステアリン酸としてはFirma Caldic Deutschland GmbH社のEdenor ST1 GSを使用し、Protektor G3108はFirma Paramelt B.V. 社のワックスである。Vulkasit CZ(CBS)はBayer AG社の市販名である。

【0057】

カーボンブラックN220はASTMカーボンブラックであり、Degussa AG社からCorax N220として製造される。

【0058】

ゴムコンパウンドを第2表の混合規定に沿って、密閉式ミキサー中で製造する。

【0059】

【表 2】
第 2 表

工程 1	
設定	
ミキサー	Rheomix 600P
回転数	100 分 ⁻¹
ラム圧	5.5 パール
空体積	0.08 l
充填比	0.7
流れ温度	90 °C
混合工程	
0 ～ 1 分	Buna SBR 1500
1 ～ 2 分	カーボンブラック 1/2、ステアリン酸、ZnO
2 ～ 3 分	カーボンブラック 1/2、Protector G3108
3 分	ガス抜き
3 ～ 4 分	混合および取り出し
バッチ温度	140 ～ 155 °C
貯蔵	室温で 2 4 時間

10

工程 2	
設定	
ミキサー	以下の点を除いて工程 1 と同じ：
流れ温度	100 °C
充填比	0.68
混合工程	
0 ～ 2 分	工程 1 からのバッチを破碎 (break up)
2 分	取り出し
バッチ温度	140 ～ 155 °C
貯蔵	室温で 4 時間

20

30

【 0 0 6 0 】

【表 3】

工程 3	
設定	
ミキサー 回転数 充填比 流れ温度	以下の点を除いて工程 1 と同じ 50 分 ⁻¹ 0.66 70 °C
混合工程	
0 ～ 2分 2分	工程 2 からのバッチ、促進剤、硫黄 取り出しおよび実験室用ミキシングロールでのシート形成 均質化： 左 3 回、右 3 回カットかつ 狭いロール間隙 (1 mm) を 8 回および 広いロール間隙 (3.5 mm) を 3 回通過させる シート取り出し
バッチ温度	<110 °C

【0061】

第 3 表にはゴムテスト法をまとめて記載している。

【0062】

【表 4】

第 3 表

物理試験	規格／条件
加硫試験、165°C D _{最大} - D _{最小} [dNm]	DIN 53529/3、ISO 6502
試験体 1、23°C 引張り強さ [MPa] モジュラス [MPa] 破断点伸び [%]	DIN 53504、ISO 37
粘弾性、 MTS、60°C、16 Hz、 初期力 50 N および 25 N 振幅力 動的弾性率 E* [MPa] 損失係数 tanδ []	DIN 53 513、ISO 2856

【0063】

ゴムテストの結果は第 4 表中にまとめて記載されている。

【0064】

【表 5】

第 4 表

結果	比較配合物 1	比較配合物 2	配合物 3
特徴	単位		
加硫時間	[分]	30	30
D 最小	[dNm]	3.4	4.3
D 最大	[dNm]	23.3	23.0
試験体 1			
引張り強さ	[MPa]	23.5	22.2
モジュラス 50 %	[MPa]	2.3	2.8
モジュラス 100 %	[MPa]	4.1	5.2
モジュラス 200 %	[MPa]	11.9	13.0
モジュラス 300 %	[MPa]	22.0	21.5
破断点伸び	[%]	325	440
MTS			
E*, 60 °C	[MPa]	16.5	18.7
損失係数 tanδ 60 °C	[-]	0.233	0.207

【0065】

本発明によるゴムコンパウンドは参照コンパウンドに対して明らかに高い D 最大～D 最小値を示す。本発明によるゴムコンパウンドが 300 % 伸長において比較可能なモジュラスレベルを示すのに対して、100 % 伸長におけるモジュラスは参照コンパウンドに比べて明らかに上昇している。このことは上昇した動剛性 E*をも説明している。tan δ 60 °C 値は本発明によるゴムコンパウンドにおいて低下している（改善された転がり抵抗）。

【0066】

この効果は、RPA-測定（図 1～4）において更に明らかになる。比較コンパウンドおよび本発明によるコンパウンドが G*（図 1）においても tan δ においても、原料コンパウンド（第 5 表）においては同じ挙動を示すが、加硫の後にはこの挙動は変化する（

10

20

30

40

50

図 3 + 4 / 第 6 表)。加硫体においては、本発明によるゴムコンパウンドは、上昇したペインー効果 (Payne-Effekt) および低い $\tan \delta$ 値を小さなふれと共に有する、ということにより優れている。

【 0 0 6 7 】

【表 6】

第 5 表

粗コンパウンド	比較配合物 1	比較配合物 2	配合物 3
$G^*_{RM}@0.28\%$	3.1064	3.2006	2.9951
$G^*_{RM}@42\%$	0.61969	0.59456	0.58877
デルタ G^*_{RM}	2.48671	2.60604	2.40633
$\tan \delta_{RM}@0.28\%$	0.335	0.315	0.328

10

第 6 表

加硫体	比較配合物 1	比較配合物 2	配合物 3
$G^*_{RM}@0.28\%$	6.662	7.757	9.799
$G^*_{RM}@42\%$	1.628	1.619	1.867
デルタ G^*_{RM}	5.034	6.138	7.932
$\tan \delta_{RM}@0.28\%$	0.147	0.12	0.094

20

【 0 0 6 8 】

試験法 R P A の記載：

R P A データは Firma alpha-technologies 社の Rubber Process Analyzer (R P A) を用いて測定する (変形のタイプ：剪断－ねじり、温度：60℃、振動数：1.6 Hz、動的剪断振幅 (dynamic shear amplitude)：0.28%～42%、剪断振幅の対数目盛で等距離を隔てて上昇順序で 15 測定点)。前記の振幅範囲で振幅の関数としての動的剪断弾性率のプロットはペイン効果を記載する。

30

【 0 0 6 9 】

測定原理は、J. Froehlich and H.D. Luginsland, Rubber World, Vol 224, No 1, p28 ff に記載されている。

実施：

それぞれの最終混合工程 (productive step) からの原料コンパウンド試料を R P A 中で 60℃ で前記の振幅掃引 (Amplitudensweep) を行う。測定結果としては動的弾性率 G^*_{RM} および損失係数 $\tan \delta_{RM}$ を剪断振幅の関数として得る。本来のペインー効果はデルタ $G^*_{RM} := G^*_{RM}@0.28\% - G^*_{RM}@42\%$ として計算することができる。0.28% と 42% との間の種々の振幅における G^*_{RM} および $\tan \delta_{RM}$ およびデルタ G^*_{RM} はいわゆる原料コンパウンドの R P A データである。

40

【 0 0 7 0 】

更なる測定においてはそれぞれの最終混合工程 (productive step) からの新規原料コンパウンド試料を R P A において最初に加硫時間 t_{vulc} に関して加硫温度 T_{vulc} で加硫する。そのように R P A 中で加硫した試料をその直後に測定室を開放することなく圧搾空気 (室温) を用いて、測定温度 60℃ が達せられ安定するまで冷却する。この工程は、加硫温度および使用した試料に依存して、数分の範囲であり、典型的には 2～5 分間であり、かつ R P A により自動的に実施される。その後直ぐに、測定室の中間的な開放なしに、この加硫した試料に R P A 中で 60℃ で前記の振幅掃引を行う。測定結果としては動的弾性率 G^*_v および損失係数 $\tan \delta_v$ を剪断振幅の関数として得る。本来のペインー効果はデルタ $G^*_v := G^*_v@0.28\% - G^*_v@42\%$ として計算することがで

50

きる。0.28%と42%との間の種々の振幅における G^*_v および $\tan \delta_v$ およびデル
タ G^*_v はいわゆる加硫体のRPA-データである

例6:

ゴムコンパウンド

ゴムコンパウンドのために使用した組成は第7表中に記載する。

【0071】

【表7】

第7表

物質	比較配合物 4 [phr]	配合物 5 [phr]	配合物 6 [phr]	配合物 7 [phr]
工程1				
Buna SBR 1500	100	100	100	100
カーボンブラック N 220	60	—	—	—
本発明によるカーボンブラック (例2による)	—	60	—	—
本発明によるカーボンブラック (例3による)	—	—	60	—
本発明によるカーボンブラック (例4による)	—	—	—	60
ZnO RS	3	3	3	3
Edenor ST1 GS	2	2	2	2
Protektor G3108	1	1	1	1
工程2				
工程1からのバッチ				
工程3				
工程2からのバッチ				
Vulkacit CZ	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5

【0072】

ゴムコンパウンドは第8表の混合工程に従って、密閉式ミキサー中で製造する。

【0073】

【表 8】

第 8 表

工程 1	
設定	
ミキサー	Brabender 350 S
回転数	50 分 ⁻¹
ラム圧	5.5 パール
空体積	0.39 l
充填比	0.68
流れ温度	90 °C
混合工程	
0 ~ 1 分	Buna SBR 1500
1 ~ 2 分	カーボンブラック 1/2、ステアリン酸、ZnO
2 ~ 3 分	カーボンブラック 1/2、Protector G3108
3 分	ガス抜き
3 ~ 4 分	混合および取り出し
バッチ温度	145 ~ 155 °C
貯蔵	室温で 2 4 時間

工程 2	
設定	
ミキサー	以下の点を除いて工程 1 と同じ：
流れ温度	100 °C
回転数	70 分 ⁻¹
充填比	0.66
混合工程	
0 ~ 2 分	工程 1 からのバッチを破碎 (break up)
2 分	取り出し
バッチ温度	145-155 °C
貯蔵	室温で 2 4 時間

【 0 0 7 4 】

【表 9】

工程 3	
設定	
ミキサー	Tröster ロール WNU1
回転数、前部	20 分 ⁻¹
回転数、後部	24 分 ⁻¹
ロール温度、前部	40 °C
ロール温度、後部	50 °C
混合工程	
0 ～ 2 分	工程 2 からのバッチ、シート形成 促進剤、硫黄混和 左 3 回、右 3 回カットかつ 狭いロール間隙(1 mm)を 8 回および 広いロール間隙(3.5 mm)を 3 回通過させる シート取り出し
2 ～ 4 分	
4 ～ 6 分	
バッチ温度	<110 °C

10

【0075】

ゴムテストの結果は第 9 表中にまとめる。

20

【0076】

【表 10】

第9表

結果	比較配合物 4	配合物 5	配合物 6	配合物 7
特徴	単位			
加硫時間	[分]	25	25	25
D 最小	[dNm]	3.2	3.2	3.3
D 最大	[dNm]	24.8	25.3	25.6
D 最大 - D 最小 [dNm]				
試験体 1				
引張り強さ	[MPa]	17.5	22.5	22.1
モジュラス 50 %	[Mpa]	2.2	2.6	2.5
モジュラス 100 %	[Mpa]	3.9	4.8	4.6
モジュラス 200 %	[Mpa]	11.9	13.4	11.8
モジュラス 300 %	[Mpa]	-	-	20.5
破断点伸び	[%]	260	290	320
MTS				
E*, 60 °C	[MPa]	16.6	18.3	17.2
損失係数 tanδ 60 °C	[-]	0.193	0.155	0.151

【0077】

本発明によるゴムコンパウンドは参照コンパウンドに比べて、明らかに高い D 最大 - D 最小 値、低い伸長でのモジュラス値および動的弾性率 (E* 60 °C) を示す。tan δ 60 °C は参照コンパウンドに比べて低下する (低い転がり抵抗)。

【0078】

例 7

ゴムコンパウンド

ゴムコンパウンドに使用した組成を第 10 表中にまとめる。

【0079】

【表 1 1】

第 1 0 表

物質	比較配合物 8 [phr]	配合物 9 [phr]	配合物 10 [phr]	配合物 11 [phr]
工程 1				
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30
カーボンブラック N 220	80	-	-	-
本発明によるカーボンブラック (例 2 による)	-	80	-	-
本発明によるカーボンブラック (例 3 による)	-	-	80	-
本発明によるカーボンブラック (例 4 による)	-	-	-	80
ZnO RS	3	3	3	3
Edenor ST1 GS	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1.5	1.5	1.5	1.5
Protektor G3108	1	1	1	1
工程 2				
工程 1 からのバッチ				
工程 3				
工程 2 からのバッチ				
Vulkacit CZ	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0 0 8 0 】

ポリマー V S L 5 0 2 5 - 1 は、スチレン含量 2 5 質量%およびブタジエン含量 7 5 質量%を有する、バイエル A G 社の溶液重合した S B R - コポリマーである。このコポリマーはオイルを 3 7 . 5 p h r 含有し、5 0 ± 4 のムーニー粘度 (M L 1 + 4 / 1 0 0 °C) を有する。

【 0 0 8 1 】

ポリマー B u n a C B 2 4 はシス 1 , 4 - 含量 9 7 %、トランス 1 , 4 - 含量 2 %および 1 , 2 - 含量 1 %の、バイエル A G 社のシス 1 , 4 - ポリブタジエン (ネオジム型) である。

【 0 0 8 2 】

Chemetall社の N a f t o l e n Z D を芳香族オイルとして使用する ; V u l k a n o x 4 0 2 0 はバイエル A G 社の 6 P P D である。

【 0 0 8 3 】

ゴムコンパウンドを第 1 1 表の混合工程に従って、密閉式ミキサー中で製造する。

【 0 0 8 4 】

【表 1 2】

第 1 1 表

工程 1	
設定	
ミキサー	Brabender 350 S
回転数	80 分 ⁻¹
ラム圧	5.5 パール
空体積	0.39 l
充填比	0.68
流れ温度	90 °C
混合工程	
0 ~ 1 分	Buna VSL 5025-1, Buna CB 24
1 ~ 3 分	カーボンブラック 1/2、ステアリン酸、ZnO、Naftolen ZD
3 ~ 4 分	カーボンブラック 1/2、Vulkanox 4020, Protector G3108
4 分	清掃
4 ~ 5 分	混合および取り出し
バッチ温度	145-155 °C
貯蔵	室温で 2 4 時間

10

工程 2	
設定	
ミキサー	以下の点を除いて工程 1 と同じ：
回転数	95 分 ⁻¹
充填比	0.66
混合工程	
0 ~ 2 分	工程 1 からのバッチを破碎 (break up)
2 分	取り出し
バッチ温度	145-155 °C
貯蔵	室温で 2 4 時間

20

30

【0 0 8 5】

【表 1 3】

工程 3	
設定	
ミキサー	Tröster ロール WNU1
回転数、前部	20 分 ⁻¹
回転数、後部	24 分 ⁻¹
ロール温度、前部	40 °C
ロール温度、後部	50 °C
混合工程	
0 ~ 2 分	工程 2 からのバッチ、シート形成
2 ~ 4 分	促進剤、硫黄混和
4 ~ 6 分	左 3 回、右 3 回カットかつ 狭いロール間隙 (1 mm) を 8 回および 広いロール間隙 (3.5 mm) を 3 回通過させる シート取り出し
バッチ温度	<110 °C

40

50

【0086】

ゴムテストの結果を第12表中にまとめる。

【0087】

【表14】

結果	比較配合物 8	配合物 9	配合物 10	配合物 11
特徴	単位			
加硫時間	[分]	35	35	35
D _{最小}	[dNm]	2.5	3.1	2.8
D _{最大} - D _{最小} [dNm]	[dNm]	13.6	19.7	15.9
試験体1				
引張り強さ	[MPa]	14.8	16.6	14.9
モジュラス 50 %	[Mpa]	1.5	1.6	1.5
モジュラス 100 %	[Mpa]	2.8	3.0	2.7
モジュラス 200 %	[Mpa]	7.2	7.9	6.7
モジュラス 300 %	[Mpa]	12.7	13.9	12.2
破断点伸び	[%]	340	350	355
MTS				
E*, 60 °C	[MPa]	10.8	17.6	14.7
損失係数 tanδ 60 °C	[-]	0.246	0.206	0.190

第12表

【0088】

本発明によるゴムコンパウンドは参照コンパウンドに比べて、明らかに高いD_{最大} - D_{最小}値、動的弾性率 (E* 60 °C) を示し、低い伸長でのモジュラス値は高いまたは同程度である。tan δ 60 °Cは参照コンパウンドに比べて低下する (低い転がり抵抗)。

【0089】

例8：

10

20

30

40

50

ゴムコンパウンド

ゴムコンパウンドに使用した組成を第 1 3 表中にまとめる。

【0 0 9 0】

【表 1 5】

第 1 3 表

物質	比較配合物 12 [phr]	配合物 13 [phr]	配合物 14 [phr]	配合物 15 [phr]
工程 1				
天然ゴム	100	100	100	100
カーボンブラック N 220	52	—	—	—
本発明によるカーボンブラック (例 2 による)	—	52	—	—
本発明によるカーボンブラック (例 3 による)	—	—	52	—
本発明によるカーボンブラック (例 4 による)	—	—	—	52
ZnO RS	3	3	3	3
Edenor ST1 GS	3	3	3	3
Vulkanox HS/LG	1	1	1	1
Vulkanox 4020	1	1	1	1
Protector G3108	1	1	1	1
工程 2				
工程 1 からのバッチ				
工程 3				
工程 2 からのバッチ				
Rhenogran TBBS-80	1.2	1.2	1.2	1.2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5

【0 0 9 1】

天然ゴムは SMR 1 0 (マレーシアから、ML (1 + 4) 1 0 0 °C = 6 0 ~ 7 0) である。

【0 0 9 2】

V u l k a n o x H S / L G は Rhein-Chemie GmbH 社 Mannheim 在の T M Q である。R h e n o g r a n T B B S - 8 0 は Rhein-Chemie GmbH 社 Mannheim 在の促進剤、8 0 % N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミドである。

【0 0 9 3】

このゴムコンパウンドを第 1 4 表中の混合工程に従って、密閉式ミキサー中で製造する。

【0 0 9 4】

10

20

30

40

【表 1 6】

第 1 4 表

工程 1	
設定	
ミキサー	Brabender 350 S
回転数	70 分 ⁻¹
ラム圧	5.5 パール
空体積	0.39 l
充填比	0.68
流れ温度	90 °C
混合工程	
0 ~ 1 分	天然ゴム
1 ~ 2 分	カーボンブラック 1/2、ステアリン酸、ZnO、
2 ~ 3 分	カーボンブラック 1/2、Vulkanox 4020、
	Vulkanox HS/LG、Protector G3108
3 分	清掃およびガス抜き
3 ~ 5 分	混合および取り出し (場合により回転数変更)
バッチ温度	145-155 °C
貯蔵	室温で 2 4 時間

工程 2	
設定	
ミキサー	以下の点を除いて工程 1 と同じ：
回転数	100 分 ⁻¹
流れ温度	100 °C
充填比	0.66
混合工程	
0 ~ 2 分	工程 1 からのバッチを破砕 (break up)
2 分	取り出し
バッチ温度	145-155 °C
貯蔵	室温で 2 4 時間

10

20

30

【0 0 9 5】

【表 17】

工程 3	
設定	
ミキサー	Tröster ロール WNU1
回転数、前部	20 分 ⁻¹
回転数、後部	24 分 ⁻¹
ロール温度、前部	40 °C
ロール温度、後部	50 °C
混合工程	
0 ～ 2 分	工程 2 からのバッチ、シート形成
2 ～ 4 分	促進剤、硫黄混和
4 ～ 6 分	左 3 回、右 3 回カットかつ 狭いロール間隙(1 mm)を 8 回および 広いロール間隙(3.5 mm)を 3 回通過させる シート取り出し
バッチ温度	<110 °C

10

【0096】

ゴムテストの結果を第 15 表中にまとめる。

20

【0097】

【表 18】

第 15 表

結果		比較配合物 12	配合物 13	配合物 14	配合物 15
特徴	単位				
加硫時間	[分]	25	25	25	25
D _{最小}	[dNm]	1.3	1.3	1.2	1.3
D _{最大} — D _{最小} [dNm]	[dNm]	17.0	18.5	18.6	18.1
試験体 1					
引張り強さ	[MPa]	25.9	27.5	24.7	24.3
モジュラス 50 %	[Mpa]	1.4	1.6	1.5	1.5
モジュラス 100 %	[Mpa]	2.5	3.0	2.7	2.7
モジュラス 200 %	[Mpa]	7.3	7.6	6.7	6.7
モジュラス 300 %	[Mpa]	14.0	13.8	12.3	12.1
破断点伸び	[%]	490	535	515	515
MTS					
E*, 60 °C	[MPa]	8.0	8.4	8.5	8.2
損失係数 tanδ 60 °C	[-]	0.144	0.126	0.124	0.125

【0098】

本発明によるゴムコンパウンドは参照コンパウンドに比べて、明らかに高い D_{最大} — D_{最小} 値、動的弾性率 (E* 60 °C) および低い伸長でのモジュラス値を示す。tan δ 60 °C は参照コンパウンドに比べて低下する (低い転がり抵抗)。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図 1】原料コンパウンドの RPA-測定の結果を示す、剪断振幅に対して G* をプロットしたグラフ図。

【図 2】原料コンパウンドの RPA-測定の結果を示す、剪断振幅に対して tan δ をプ

10

20

30

40

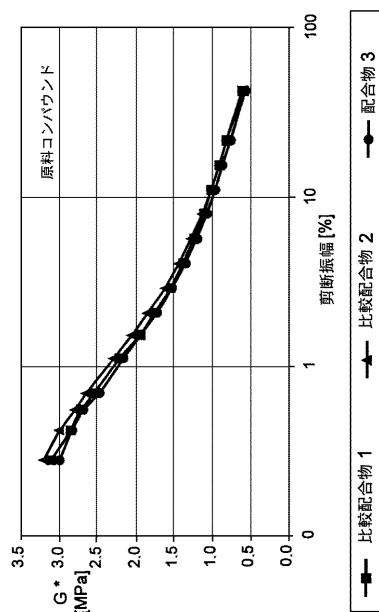
50

ロットしたグラフ図。

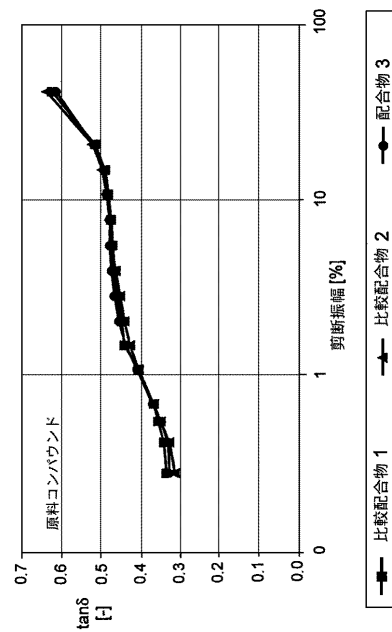
【図 3】加硫体の R P A－測定の結果を示す、剪断振幅に対して G^* をプロットしたグラフ図。

【図 4】加硫体の R P A－測定の結果を示す、剪断振幅に対して $\tan \delta$ をプロットしたグラフ図。

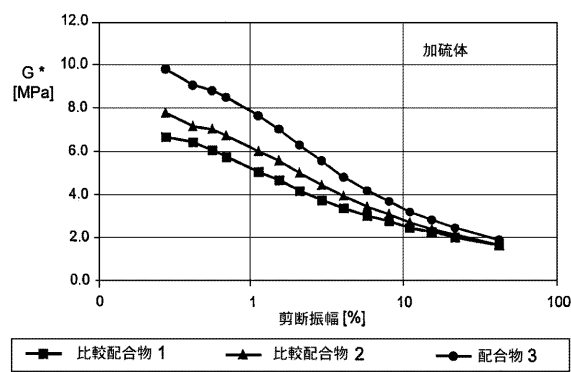
【図 1】



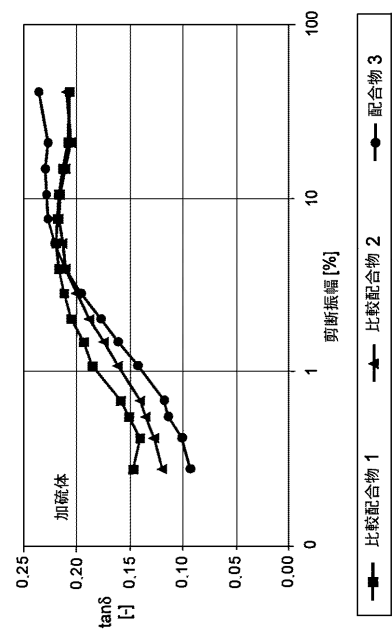
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 3/10 (2006.01) C 0 9 C 3/08
 C 0 9 K 3/10 A
 C 0 9 K 3/10 Z
- (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
- (74)復代理人 100143959
 弁理士 住吉 秀一
- (74)復代理人 100167852
 弁理士 宮城 康史
- (74)復代理人 100114292
 弁理士 来間 清志
- (72)発明者 ヴェルナー ニーダーマイヤー
 ドイツ連邦共和国 ブリュール ガルテンシュトラーセ 2 4
- (72)発明者 ヨアヒム フレーリッヒ
 ドイツ連邦共和国 ボルンハイム ザンクトーヨーゼフス＝ヴェーク 3 4
- (72)発明者 クラウス ベルゲマン
 ドイツ連邦共和国 ケルペーン＝ジンドルフ エルフトシュトラーセ 1 0 7
- (72)発明者 エゴン ファングヘーネル
 ドイツ連邦共和国 ハレ アルブレヒト＝デューラー＝シュトラーセ 6
- (72)発明者 ベルント クナックフス
 ドイツ連邦共和国 ライプツィヒ エルトマンシュトラーセ 8
- (72)発明者 トーマス リュトゲ
 ドイツ連邦共和国 ハーナウ カロリネンシュトラーセ 8

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開2001-323185 (JP, A)
 特開平08-269236 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 9 C 1/48～1/60